АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXII

compl. abh.

ВЫПУСК 10 ОКТЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1958

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 № 10

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОЛЬФРАМАТОВ НИКЕЛЯ, СТРОНЦИЯ И ЦИНКА И МОЛИБДАТОВ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Л. А. Жаркова и Т. Н. Резухина

Теплоемкость вольфраматов никеля, стронция и цинка и молибдатов бария и стронция в температурном интервале от 683,2—293,2°K до 1125,2—293,2°K определялась методом смешения в массивном калориметре. Схема установки, методика, определение теплового значения калориметра и другие детали работы описаны ранее [1].

Исследуемые вольфраматы и молибдаты готовились из их азотнокислых или хлористых солей осаждением их эквивалентным количеством раствора K_2WO_4 или соответственно Na_2MoO_4. Все исходные соли предварительно очищались перекристаллизацией. Осадки вольфраматов и молибдатов тщательно промывались, сушились и прокаливались при 800—900°.

Анализ полученных вольфраматов и молибдатов проводился по [2]. Навеска вольфрамата (соответственно молибдата) разлагалась кипячением в смеси HCl и HNO_3. Весовой формой при определении вольфрама был WO_3 (для полноты осаждения вольфрамовой кислоты добавлялся цинхонин); молибден определялся в виде $PbMoO_4$, барий и стронций — в виде сульфатов, цинк осаждался в виде фосфата, никель — диметилглиоксимом.

Во втором столбце таблицы приведены усредненные для каждого интервала температур значения средней удельной теплоемкости вольфраматов никеля, стронция и цинка и молибдатов бария и стронция; в этом же столбце указана точность, с какой в среднем совпадают между собой параллельные опыты.

Средняя удельная теплоемкость всех изученных солей $\bar{C}_p$ в исследованном интервале температур изменяется линейно с температурой.

Полученные данные охватываются следующими уравнениями:

$$\bar{C}_{p_{NiWO_4}} = 0,08702 + 2,5619 \cdot 10^{-5}T\ (\pm 0,17\%),$$
$$\bar{C}_{p_{SrWO_4}} = 0,08972 + 1,2857 \cdot 10^{-5}T\ (\pm 0,14\%),$$
$$\bar{C}_{p_{ZnWO_4}} = 0,09102 + 1,5613 \cdot 10^{-5}T\ (\pm 0,14\%),$$
$$\bar{C}_{p_{BaMoO_4}} = 0,09194 + 2,2508 \cdot 10^{-5}T\ (\pm 0,15\%),$$
$$\bar{C}_{p_{SrMoO_4}} = 0,11030 + 2,8919 \cdot 10^{-5}T\ (\pm 0,01\%),$$

где T — абсолютная температура.

В третьем столбце таблицы приведены для сравнения с опытными значениями средние удельные теплоемкости, рассчитанные по этим уравнениям, а в четвертом столбце — разница между ними, выраженная в процентах.

Истинная удельная теплоемкость C_p исследованных солей вычислялась из средней удельной теплоемкости $\bar{C}_p$ по формуле:

$$C_p = \frac{d\,[\bar{C}_p\,(T - 293,2)]}{dT}.$$

Средняя удельная теплоемкость вольфраматов никеля, стронция и цинка и молибдатов бария и стронция

Температурный интервал, в котором проводилось измерение теплоемкости, °К	$\bar{C}_p$, кал$_{15}$°/г·град (из опыта)	$\bar{C}_p$, кал$_{15}$°/г·град (рассчитанная по уравнению)	Отклонение между экспериментальными результатами $\bar{C}_p$ и значениями $\bar{C}_p$, рассчитанными по уравнению, %
	$NiWO_4$		
715,4—293,2	0,1056±0,1 %	0,1054	—0,19
815,4—293,2	0,1078±0,09%	0,1079	+0,08
924,6—293,2	0,1104±0,1 %	0,1107	+0,26
1107,2—293,2	0,1156±0,08%	0,1154	—0,17
	$SrWO_4$		
739,3—293,2	0,09932±0,1 %	0,09921	—0,1
811,5—293,2	0,09987±0,07%	0,1001	+0,14
899,5—293,2	0,1016 ±0,09%	0,1013	—0,28
999,8—293,2	0,1024 ±0,08%	0,1025	+0,1
1103,9—293,2	0,1040 ±0,05%	0,1039	—0,1
	$ZnWO_4$		
750,5—293,2	0,1028±0,14%	0,1027	—0,1
905,4—293,2	0,1053±0,09%	0,1052	—0,1
1009,3—293,2	0,1068±0,04%	0,1068	0,00
1095,6—293,2	0,1079±0,02%	0,1081	+0,18
	$BaMoO_4$		
683,2—293,2	0,1072±0,09%	0,1073	+0,09
793,1—293,2	0,1099±0,07%	0,1098	—0,09
863,4—293,2	0,1116±0,09%	0,1114	—0,17
998,4—293,2	0,1146±0,04%	0,1144	—0,17
1125,2—293,2	0,1170±0,08%	0,1173	+0,2
	$SrMoO_4$		
702,6—293,2	0,1306±0,05%	0,1306	0,00
801,7—293,2	0,1334±0,08%	0,1335	+0,06
901,2—293,2	0,1372±0,04%	0,1372	0,00
982,4—293,2	0,1387±0,00%	0,1387	0,00

Для исследованного интервала температур зависимость C_p от T (где T — абсолютная температура) выражается следующими уравнениями:

$$C_{p_{NiWO_4}} = 0{,}07951 + 5{,}1238 \cdot 10^{-5}T,$$

$$C_{p_{SrWO_4}} = 0{,}08595 + 2{,}5714 \cdot 10^{-5}T,$$

$$C_{p_{ZnWO_4}} = 0{,}08645 + 3{,}1226 \cdot 10^{-5}T,$$

$$C_{p_{BaMoO_4}} = 0{,}08534 + 4{,}5016 \cdot 10^{-5}T,$$

$$C_{p_{SrMoO_4}} = 0{,}10182 + 5{,}7838 \cdot 10^{-5}T.$$

Авторы выражают благодарность профессору С. М. Скуратову за ряд ценных указаний, использованных при выполнении настоящей работы.

Выводы

Методом массивного калориметра в интервале температур от 683,2—293,2°К до 1125,2—293,2°К измерены средние удельные теплоемкости

$NiWO_4$, $SrWO_4$, $ZnWO_4$, $BaMoO_4$ и $SrMoO_4$ и даны уравнения для вычисления средних и истинных удельных теплоемкостей этих солей в изученном интервале температур.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
30. I. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Жаркова, Т. Н. Резухина, Ж. физ. химии, 31, 2278, 1958.
2. В. Гиллебранд и Г. Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, ГИХЛ, 1935.

THERMAL CAPACITY OF NICKEL, STRONTIUM AND ZINC TUNGSTATES AND OF BARIUM AND STRONTIUM MOLYBDATES AT ELEVATED TEMPERATURES

L. A. Zharkova and *T. N. Rezukhina*

Summary

With the aid of the massive calorimeter method the mean thermal capacities of $NiWO_4$, $SrWO_4$, $ZnWO_4$, $BaMoO_4$ and $SrMoO_4$ have been measured over temperatures ranging from 683.2—293.2° K to 1125.2—293.2°K, and equations have been presented for calculating the mean and true thermal capacities of these salts within this temperature range.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 №

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОБМЕНА ХЛОРА В ИЗОМЕРНЫХ β-ХЛОРКРОТОНОВЫХ КИСЛОТАХ. I

Т. А. Кудрявцева и Н. М. Чирков

Одной из главных проблем современной теоретической органическо химии является выяснение механизма реакций замещения. По вопросу реакциях замещения у насыщенного углеродного атома и, в особенност по обмену атома галоида, связанного с насыщенным углеродным атомом существует обширная литература. Этот вопрос, в том числе и его стерео химическая сторона, в настоящее время может считаться в значительно мере выясненным. Напротив, механизм обмена атома галоида, связанног с углеродом, несущим кратную связь, до сих пор в сущности не подвер гался сколько-нибудь серьезному изучению. Хорошо известно, что атом галоида в соединениях типа хлористого винила $CH_2 = CHCl$ отличается большой инертностью и проявляет малую склонность к реакциям обмена В том случае, когда в β-положении к атому галоида стоит карбоксильна или карбонильная группа, его подвижность резко возрастает, что связан с увеличением электрофильности β-углеродного атома под влиянием кар бонила:

$$O=C-C=\overset{+\delta}{C}-Cl$$

Это явление хорошо известно на примере реакции замещения хлора в β-хлоркротоновых кислотах [1] и в β-хлорвинилкетонах [2]. Нужно вместе с тем подчеркнуть, что все имеющиеся сведения о подвижности атома галоида в этих системах имеют чисто качественный характер и никаких количественных закономерностей здесь неизвестно.

Особенно интересным является вопрос о влиянии конфигурации непредельного соединения на подвижность галоида, т. е. сравнение подвижности атома галоида в цис- и трансизомерах, и, стало быть,—вопрос о значении передачи влияния карбонильных групп в случае цис- и транс-положения атома галоида по отношению к ним.

Поскольку β-хлорвинилкетоны до сих пор не были получены в виде своих геометрических изомеров, а для β-хлоркротоновой кислоты оба геометрических изомера хорошо известны и вполне доступны, наиболее удобным объектом для выяснения упомянутого вопроса являются цис- и транс-β-хлоркротоновые кислоты.

Исходя из теоретических предпосылок, можно было ожидать значительной разницы в склонности к обмену атомов галоида в этих изомерах.

Взаимодействие карбонильных групп с атомом хлора является частным случаем сопряжения двух простых связей через двойную связь, которое было названо А. Н. Несмеяновым δ-δ-сопряжением [3], по аналогии с сопряжением двух двойных связей через простую (π-π-сопряжение).

Как хорошо известно, общим условием для проявления π-π-сопряжения является параллельность обеих двойных связей, точнее — параллельность облаков π-электронов. А. Н. Несмеяновым было высказано предположение [3], что для δ-δ-сопряжения также весьма существенным

является взаимное направление сопрягающихся одинарных связей. При их параллельном расположении сопряжение проявляется значительно полнее, чем в том случае, когда они расположены под углом. Легко видеть, что в транс-β-хлоркротоновой кислоте (I) связи CO—C и C—Cl параллельны друг другу, тогда как в цис-изомере (II) они расположены под углом

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & COOH \\ & \diagdown\;\diagup & \\ & C{=}C & \\ & \diagup\;\diagdown & \\ Cl & & H \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ccc} CH_3 & & H \\ & \diagdown\;\diagup & \\ & C{=}C & \\ & \diagup\;\diagdown & \\ Cl & & COOH \end{array}$$

(I) (II)

Таблица 1

Результаты опытов при различных температурах

Температура, °C	Время., мин.	$AgNO_3$, *мл*	α	k
		Для цис-β-хлоркротоновой кислоты		
80	10	0,38	0,149	$1{,}62\cdot10^{-2}$
	20	0,65	0,260	1,52
	30	0,92	0,360	1,60
	40	1,18	0,464	1,67
	50	1,35	0,530	1,64
	60	1,50	0,588	1,62
	75	1,66	0,652	1,54
	90	1,82	0,715	1,60
	120	2,04	0,800	1,55
	160	2,23	0,876	1,56
	200	2,33	0,915	1,50; $1{,}58\cdot10^{-2}$
60	15	0,11	0,044	$3{,}34\cdot10^{-3}$
	25	0,15	0,060	2,4
	41	0,22	0,088	2,4
	60	0,36	0,143	2,67
	98	0,50	0,198	2,33
	140	0,70	0,279	2,43
	180	0,85	0,339	2,44
	240	1,01	0,403	2,25
	300	1,22	0,487	2,40
	360	1,35	0,538	2,34
	420	1,46	0,578	2,24
	480	1,56	0,622	2,22
	540	1,66	0,661	2,23
	600	1,74	0,694	2,24; $2{,}42\cdot10^{-3}$
		Для транс-β-хлоркротоновой кислоты		
80	5	1,19	0,475	13,8
	15	2,16	0,861	15,6
	25	2,40	0,950	14,6; $14{,}7\cdot10^{-2}$
60	15	0,70	0,283	2,3
	25	1,03	0,418	2,32
	40	1,43	0,580	2,36
	60	1,72	0,696	2,44
	80	2,07	0,837	2,65; $2{,}42\cdot10^{-2}$
40	20	0,12	0,048	2,48
	40	0,28	0,113	3,02
	60	0,41	0,165	3,08
	90	0,56	0,226	3,98
	120	0,81	0,326	3,46
	180	1,02	0,414	3,14
	240	1,21	0,488	3,00
	330	1,47	0,594	2,98
	450	1,74	0,702	3,10; $3{,}03\cdot10^{-3}$

В связи с этим следует ожидать, что подвижность атома хлора в тран- изомере будет выше, чем в цис-изомере. Оценка этой подвижности мож- быть произведена только с помощью кинетического метода. Кинети- ческое изучение обмена атома хлора в цис- и транс β-хлоркротоновых ки- лотах составляет предмет настоящей работы.

Изомерные β-хлоркротоновые кислоты были получены известным методом [и тщательно очищены. Чистота их контролировалась анализом и по температур плавления.

Для оценки подвижности хлора была выбрана реакция β-хлоркротоновых кисл с водным раствором едкого натра [5], приводящая к энольной форме ацетоуксусн кислоты, которая далее (при подкислении) распадается на ацетон и углекислый га

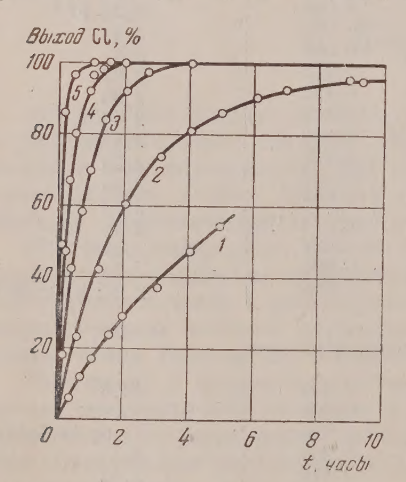
$$CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}=CHCOOH \rightarrow CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CHCOOH \rightarrow CH_3COCH_2COOH \rightarrow$$

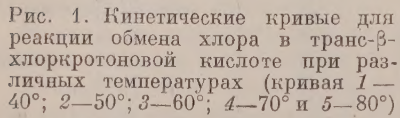
$$\rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2.$$

Поскольку обмен хлора оценивался по выделению иона хлора, последующи распад первичного продукта реакции — ацетоуксусной кислоты — значения не име Точно так же для оценки сравнительной подвижности атома хлора в обоих изомера не имело значения и то, что, поскольку в реакцию вводился избыток щелочи, факт чески реагировали не сами кислоты, а их натриевые соли. Так как в специально по ставленных опытах для обнаружения тетроловой кислоты ее найдено не было, можн сделать вывод, что идет именно замещение хлора на гидроксил, а не просто элимина ция HCl под влиянием щелочи.

Измерение кинетики исследуемой реакции проводилось в водно-щелочных рас творах определенной концентрации. При молярном отношении натриевой щелоч к натриевой соли исходной кислоты, равном 4 : 1, были сняты кинетические кривы при 20, 40, 50, 60, 70 и 80°.

Навески чистых кислот по 0,6 *г* (с точностью до 0,0001) растворялись в определен ном количестве воды (15 *мл*, нагревались в ультратермостате, температура в которо поддерживалась с точностью ± 0,1°, до температуры опыта и к ним добавлялось по 5 *мл* 20%-ного раствора щелочи, нагретого до той же температуры.




Рис. 1. Кинетические кривые для реакции обмена хлора в транс-β-хлоркротоновой кислоте при различных температурах (кривая *1* — 40°; *2*—50°; *3*—60°; *4*—70° и *5*—80°)

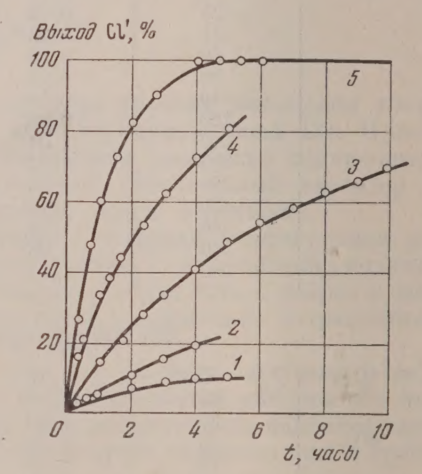


Рис. 2. Кинетические кривые для реакции обмена хлора в цис-β-хлоркротоновой кислоте при различных температурах (кривая *1*—40°; *2*—50°; *3*—60°; *4*—70° и *5*—80°)

Из растворов отбирались пробы (по 1 *мл*) через определенные промежутки времени и количество выделившегося иона хлора определялось титрованием по Фольгарду. Каждый из опытов повторялся от двух до пяти раз и совпадение результатов получалось вполне удовлетворительным.

Опыты продолжались по восемь часов, в случае необходимости прерывались на ночь, а затем нагревание продолжалось; найдено, что во всех случаях, как для транс-,

так и для цис-изомера, реакция может быть доведена до конца, т. е. весь хлор может быть выделен в ионной форме.

При 20° реакция идет очень медленно и для транс-изомера β-хлоркротоновой кислоты доходит до конца (т. е. весь хлор выделяется в виде иона) за 45 дней, для цис-изомера реакция не успевает закончиться за три месяца.

Полученные кинетические кривые приведены на рис. 1 для транс-изомера и рис. 2 для цис-изомера.

Уже из приведенных кривых видно, что транс-β-хлоркротоновая кислота реагирует значительно быстрее, чем цис-изомер.

Для выяснения влияния концентрации щелочи, т. е. для подтверждения бимолекулярности процесса, были сняты кинетические кривые для цис- β-хлоркротоновой кислоты при 70°. Скорость реакции увеличивается при увеличении начальной концентрации щелочи. Если избытка щелочи нет, то реакция не идет. Были взяты следующие молярные отношения щелочи к соли кислоты: $L = B_0/A_0 = 4$; 2 и 1.

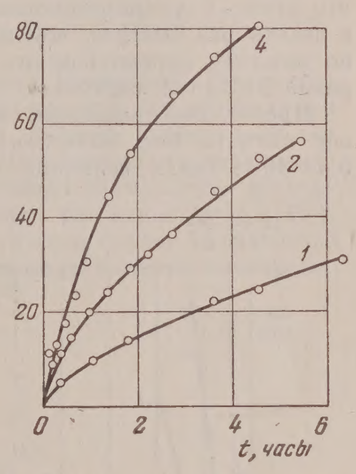


Рис. 3. Кинетические кривые для реакции обмена хлора в цис-β-хлоркротоновой кислоте при 70° и различных концентрациях щелочи. (Номера кривых соответствуют молярному отношению щелочи и соли цис-кислоты)

Полученные кривые приведены на рис. 3. По этим кривым были найдены константы скорости реакции замещения для обоих изомеров. Эти константы вычислялись по уравнению простой бимолекулярной реакции:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A_0 - x)(B_0 - x),$$

которое в интегральной форме имеет вид:

$$\ln \frac{L - \alpha}{L(1 - \alpha)} = A_0 (L - 1) kt, \qquad (1)$$

откуда

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{A_0 (L - 1)} \ln \frac{L - \alpha}{L (1 - \alpha)},$$

$$\alpha = \frac{x}{A_0}, \quad L = \frac{B_0}{A_0},$$

где A_0 — начальная концентрация соли исходной кислоты, B_0 — начальная концентрация щелочи (NaOH).

Для примера в табл. 1 (см. стр. 2237) приведены опытные данные, полученные нами при различных температурах для цис- и транс-β-хлоркротоновых кислот, и вычисленные по ним константы скорости.

Как видно из рис. 4, анаморфозы кинетических кривых в координатах $\ln \frac{L - \alpha}{L(1 - \alpha)}$ от времени представляют собой прямые линии и, следовательно, подтверждают уравнение (1).

Таблица 2

L	4	2	1
$k \cdot 10^3$	6,3	6,29	6,22

В табл. 2 приведены значения констант скорости для цис-изомера β-хлоркротоновой кислоты, полученные при 70° и различном значении L, т. е. различной концентрации щелочи.

Эта величина константы скорости близка к найденной для этой температуры в предыдущих опытах ($6{,}14 \cdot 10^{-3}$).

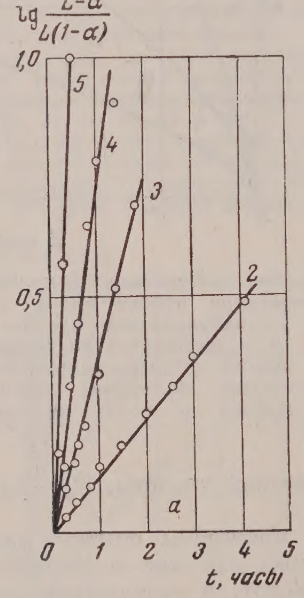
В табл. 3 приведены логарифмы величин констант скорости реакций в зависимости от обратной температуры.

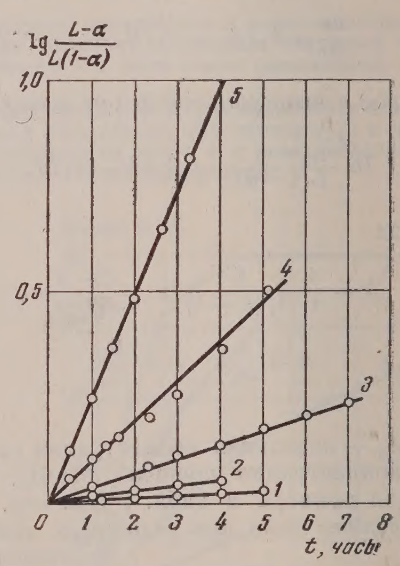
Таблица 3

$t°$, C	$\frac{1}{T}\cdot 10^3$	цис		транс	
		$k\cdot 10^4$	$\ln(k\cdot 10^4)$	$k\cdot 10^3$	$\ln(k\cdot 10^3)$
80	2,833	1580	3,199	1470	3,162
70	2,915	614	2,788	614	2,788
60	3,003	242	2,380	240	2,380
50	3,096	98	1,986	88	1,944
40	3,195	—	—	3,03	0,482
20	3,414	2,8	0,448	—	—

Величины констант различаются ровно на порядок, из чего следует, что транс-β-хлоркротоновая кислота при всех температурах реагирует в десять раз быстрее, чем цис-изомер. Энергия активации, вычисленная по наклону аррениусовских прямых, одинакова для обоих изомеров и равна 21,3±0,2 *ккал/моль*.

Предэкспоненциальный множитель для трансформы β-хлоркротоновой кислоты был вычислен по константе скорости и оказался равным $5{,}48\cdot 10^{10}$. Такая величина предэкспоненциального множителя является нормальной для простой необратимой бимолекулярной реакции.





а б

Рис. 4. Анаморфозы кинетических кривых. *а* — для транс-β-хлоркротоновой кислоты; *б* — для цис-β-хлоркротоновой кислоты (кривая *1*—40°, *2*—50°; *3*—60°; *4*—70° и *5*—80°)

Предэкспонент для цис-изомера в 10 раз меньше и равен $5{,}9\cdot 10^9$. Следовательно, в этом случае можно считать, что реакция происходит при простом столкновении иона $CH_3CCl = CHCOO'$ с ионом гидроксила (катализ отсутствует). Поэтому различную скорость реакции замещения атома хлора для разных изомеров в данном частном случае следует отнести за счет только пространственных факторов.

Уже после того, как наша работа была подготовлена к печати, появилось краткое сообщение [6], посвященное исследованию замещения хлора в этиловых эфирах β-хлоркротоновых кислот на этокси-, фенокси- тио-

оксигруппы в спиртовой среде. В статье не приведено эксперименталь-ых подробностей. На основании образования двух изомеров при дей-твии этилмеркаптида натрия авторы предполагают промежуточное суще-вование активного комплекса. Наши данные противоречат этому пред-оложению, так как энергии активации равны для обоих изомеров. Энер-ии активации реакций, исследованных этими авторами, даны для 0° и, ледовательно, также не могут быть достаточно точными.

Изложенные факты трудно согласовать с приведенной выше точкой рения на причины различной реакционной способности цис- и транс-орм, так как, согласно этой точке зрения, следовало бы ожидать опре-еленной разницы в энергии активации этих процессов, что в действитель-ости не наблюдается. Возможно, что это противоречие существует толь-о для данного случая.

Выводы

В работе изучена реакция замещения хлора в изомерных β-хлоркро-оновых кислотах на гидроксил. Показано, что это простая необратимая бимолекулярная реакция. Энергия активации найдена одинаковой для обоих изомеров и равна 21,3 ± 0,2 *ккал/моль*. Предэкспоненты различают-ся в десять раз, причем для транс-изомера он имеет нормальную величи-ну ($5{,}48 \cdot 10^{10}$), а для цис-изомера — в десять раз меньшую ($5{,}9 \cdot 10^{9}$). Различная реакционная способность изомеров в этом случае объясняется не энергетическими причинами, а только пространственными факторами.

АН СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
11. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Autenrieth, Ber., 29, 1639, 1652, 1667, 1896.
2. Н. К. Кочетков, Успехи химии, 24, 32, 1955.
3. А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ, 132, 5, 1950.
4. A. Michael, O. Schulthness, J. pract. Chem., 46, 236, 254, 1892.
5. R. Friedrich, Ann. d. Chem., 219, 322, 1883.
6. D. Emyr Jones, C. A. Vernon, Nature, 791, 1955.

KINETICS OF THE CHLORINE EXCHANGE REACTION IN ISOMERIC β-CHLOROCROTONIC ACIDS

T. A. Kudryavtseva* and *N. M. Chirkov

Summary

A study has been made of the substitution of chlorine for the hydroxyl group in the isomeric β-chlorocrotonic acids. It has been shown that this is an irreversible bimolecular reaction. The activation energy was found to be the same for both isomers, equalling 21.3 ± 0.2 *cal/mole*. The preexponential factors differ by ten fold, the trans isomers having a normal value (5.48×10^{10}), whereas the cis isomer is ten times as small (5.9×10^{9}). The different reactivities here of the isomers are explained by steric rather than energy factors.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ОБРАЗОВАНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА ПРИ АДИАБАТИЧЕСКОМ СЖАТИИ МЕТАНО-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

А. М. Маркевич, И. И. Тамм и Ю. Н. Рябинин

Предложенный ранее метод адиабатического сжатия и расширен [1] дает возможность исследовать химические реакции в особых усл виях. Эти условия характеризуются высокой концентрацией исходн компонентов, превосходящей в несколько сот раз нормальные услови высокой температурой, развивающейся при сжатии, кратковременност самой реакции и гомогенным характером зарождения активных центрс Режим опыта определяет не только быстрое нарастание давления, т. концентрации и температуры газа, но и, соответственно, высокую закал продуктов реакции в процессе расширения, что особенно существенно п исследовании быстрых процессов.

В настоящей работе метод адиабатического сжатия и расширения бы применен для изучения продуктов, образующихся при сжатии метан кислородных смесей. Газовая смесь * при атмосферном давлении и комна ной температуре помещалась в стволе адиабатической установки и сжим лась поршнем [1]. Степень и время сжатия газа определялись скорость движения поршня и его массой. Режим адиабатического цикла изображе на рис. 1, где представлена индикаторная диаграмма сжатия воздуха д давления 2440 *кг/см*^{2}. По оси абсцисс нанесено время. Внизу графика ви ны отметки времени с интервалом 10^{-4} сек. На этой диаграмме, получен ной с помощью пьезокварцевого манометра, показания которого был записаны на катодном осциллографе, зафиксирована лишь часть цикла отвечающая лишь наибольшим степеням сжатия. Левая часть кривой д максимума представляет процесс сжатия, правая — после максимума опи сывает последующее расширение газа. График показывает, что наиболе интересная стадия цикла, в которой давление достигает сотен и тыся *кг/см*^{2}, длится только несколько десятитысячных долей секунды. Соответ ственно изменению давления меняется и температура исследуемого газа При сжатии температура возрастает, при расширении — падает. Малы времена процесса позволяют пренебречь теплопотерями и рассматриват весь цикл как адиабатический и ориентировочно оценивать температуру газа по ходу сжатия. Расчет показывает, что скорость изменения температуры сжатого газа достигает 10^6—10^7 град /сек. Такое резкое снижение температуры позволяет при исследовании химически активных газовых смесей осуществить высокую закалку [2] и остановить реакцию на некоторой промежуточной стадии. Этот прием дает возможность исследовать образование не только конечных, термодинамически равновесных продуктов, как это имело место в случае синтеза окиси азота [3, 4] и синильной кислоты [5], но также позволяет извлечь из зоны реакции промежуточные, не стабильные в условиях реакции, вещества.

Пользуясь тем, что аппаратура давала возможность получать высокие скорости охлаждения, мы надеялись найти и определить количественно образующиеся при этом промежуточные продукты. На этой стадии

* Применявшийся метан содержал 1—2% высших углеводородов. В ряде опытов смесь разбавлялась азотом.



Рис. 1. Индикаторная диаграмма адиабатического сжатия воздуха до давления 2440 *кг/см²*

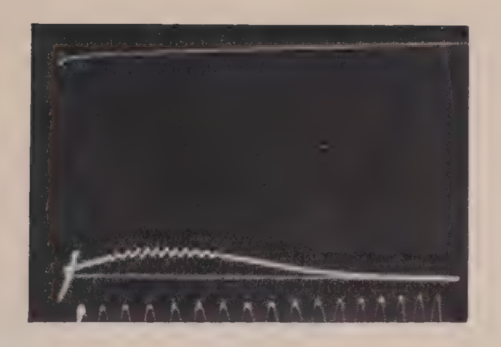


Рис. 2. Индикаторная диаграмма адиабатического сжатия смеси: CH_4 — 5,5, O_2 — 52,7, N_2 — 41,8%. Максимальное давление 90 *кг/см²*



↑t_1

Рис. 3. Индикаторная диаграмма адиабатического сжатия смеси: CH_4 — 5,5, O_2 — 36,5, N_2 — 58%. Максимальное давление 190 *кг/см²*



↑t_1

Рис. 4. Индикаторная диаграмма адиабатического сжатия смеси: CH_4 — 5,5, O_2 — 52,7, N_2 — 41,8‰. Максимальное давление 530 *кг/см²*



↑t_1

Рис. 5. Индикаторная диаграмма адиабатического сжатия смеси: CH_4 — 5,5, O_2 — 36,5, N_2 — 58. Максимальное давление 1100 *кг/см²*

работы мы ограничили задачу определением содержания формальдегида, который всегда обнаруживается при окислении метана и, как это было показано в опытах при низких давлениях [6], является первичным промежуточным продуктом. Качественно образование формальдегида при адиабатическом сжатии метано-кислородной смеси (24 : 1) было недавно установлено в работе М. С. Фурмана и Д. С. Циклиса [7].

В наших опытах было установлено, что характер реакции исследуемой смеси сильно зависит прежде всего от содержания кислорода. Смеси с содержанием кислорода больше 15% при сжатии дают вспышку и образуют сажу. Даже значительное разбавление смеси азотом не вносит существенных изменений. На рис. 2—5 изображены индикаторные диаграммы сжатия таких смесей, полученные аналогично диаграмме рис. 1. Отметка времени нанесена с тем же интервалом 10^{-4} сек. Первый снимок получен при давлении сжатия до 90 *кг/см*^{2} и характеризует процесс, при котором нет вспышки. Кривая описывает плавное нарастание давления при сжатии и последующее снижение давления при расширении и представляет полную аналогию кривой рис. 1. Колебания записи объясняются появлением ударных волн в сжимаемом газе, возникающих при работе с поршнями небольшой массы [8].

Следующий снимок (рис. 3) получен при сжатии смеси до 190 *кг/см*^{2}. В момент времени t_1 наблюдается резкое повышение давления, что соответствует вспышке. Характерно, что вспышка происходит не в момент максимального сжатия, а несколько позже, уже при расширении газа.

На двух следующих снимках (рис. 4 и 5) представлены диаграммы, полученные при сжатии горючей смеси до давлений 530 и 1100 *кг/см*^{2}. Первый иллюстрирует опыт, при котором воспламенение произошло в момент, близкий к максимальному сжатию (при t_1); во втором случае, при сжатии до 1100 *кг/см*^{2}, воспламенение наступило задолго до момента максимального давления.

Опыты с горючими смесями (содержащими более 15% O_2) проводились с целью подбора такого режима эксперимента, который позволил бы прервать реакцию горения и исследовать образующиеся при этом продукты. Эти попытки для смесей, приводящих к воспламенению, не увенчались успехом, поскольку реакция в таких условиях всегда протекала очень быстро и приводила к полному выгоранию. Рис. 4 и 5 показывают, что при воспламенении время реакции всегда меньше времени опыта. Лишь в отдельных опытах, при малых степенях сжатия, еще до воспламенения, в продуктах удавалось обнаружить до 0,2—0,3% формальдегида.

Прервать реакцию и получить промежуточный продукт оказалось возможным только при содержании O_2 меньше 15%. Такая смесь не воспламеняется даже при сжатии до 6000 *кг/см*^{2}. Продукты сжатия имеют резкий неприятный запах и содержат формальдегид.

Анализ на содержание формальдегида проводился следующим образом. Через 1—2 сек. после опыта газовая смесь засасывалась из ствола установки в эвакуированную стеклянную колбу, содержащую 10 *мл* воды. Объем отобранной пробы составлял около 80 *мл* газа при нормальных условиях. Через 10 мин. после отбора пробы и интенсивного встряхивания колбы полученный раствор анализировался. Присутствие формальдегида было установлено качественными реакциями с фенилгидразином и гваяколкарбонатом [9]. Количественно формальдегид определялся гидроксиламиновым методом. Точность анализа составляла около 10^{-4} *г* формальдегида. Анализ на уксусный альдегид дал отрицательный результат.

Заметим, что в продуктах реакции помимо формальдегида содержатся, по-видимому, также другие промежуточные вещества, которые с воздухом мгновенно образуют интенсивный туман. Образование тумана наблюдалось всегда при отборе пробы и именно при смешении ее с воздухом. Это явление не есть результат конденсации пересыщенных паров воды,

так как образование тумана возникало на границе смешения с воздух По истечении 3—5 мин. туман оседал. В опытах с относительно низк степенью сжатия (300—350) и низким содержанием формальдегида об зование тумана не наблюдалось.

Результаты опытов со смесями природный газ—кислород с содержани кислорода 6—12% приведены в таблице и на рис. 6, где по оси абсц нанесено максимальное давление сжат и по оси ординат — содержание формал дегида в продуктах реакции. Индикато ные диаграммы, снятые для этой сер опытов, показывают отсутствие воспламе ния и по виду аналогичны кривой, прив денной на рис. 1, для опыта с воздухо Расположение кривых на рис. 6 указывае что по мере увеличения кислорода реакц образования формальдегида начинает при все меньших давлениях сжати В смесях с содержанием кислорода 6 и 9 содержание формальдегида достигает м ксимальной величины при давления ~3000 $кг/см^2$ и при дальнейшем повыш нии сжатия до 7000 $кг/см^2$ остается п стоянным. При работе с 12%-ной смесь

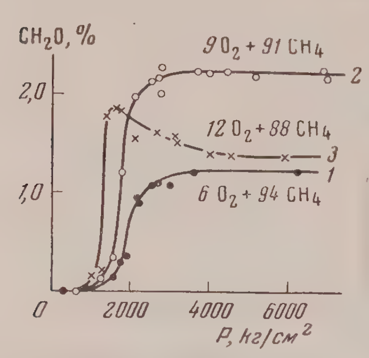


Рис. 6. Образование формальдегида при адиабатическом сжатии смесей, содержащих 6, 9 и 12% O_2

наблюдается вначале более быстрый рост концентрации формальдеги и максимум достигается при давлении сжатия ~1500 $кг/см^2$, а зате с увеличением давления, содержание формальдегида падает. Такой х кривой *3* указывает на изменение характера реакции в смеси, содерж щей 12% кислорода, и прежде всего на увеличение скорости само реакции. Характерно, что при увеличении содержания кислорода д 15%, как указывалось выше, наблюдается вспышка, и в продуктах р

Образование формальдегида при адиабатическом сжатии смесей природный газ — кислород. Масса поршня 375 *г*.

Степень сжатия	Максим. давление сжатия, *кг/см²*	Содержание CH_2O в смеси, объемн.%	Степень сжатия	Максимальное давление сжатия, *кг/см²*	Содержание CH_2O в смеси, объемн. %	Степень сжатия	Максимальное давление сжатия, *кг/см²*	Содержание CH_2O в смеси, объемн. %
			Природный газ — 94 %; кислород 6%					
200	360	0	510	1900	0,34	600	2700	1,09
325	900	0,02	575	2150	0,95	650	2950	1,07
450	1600	0,15	560	2200	0,93	725	3600	1,22
520	1800	0,31	590	2550	1,08	900	6200	1,23
			Природный газ — 91%; кислород — 9%					
260	600	0	565	2550	2,11	650	3900	2,22
405	1300	0,12	590	2650	2,16	675	4400	2,23
445	1600	0,34	580	2750	2,00	740	5100	2,19
505	1800	1,22	590	2750	2,26	840	6800	2,25
520	2100	1,97	675	3700	2,24	870	6900	2,17
			Природный газ — 88%; кислород — 12%					
415	1050	0,15	475	1650	1,85	625	3150	1,52
420	1300	0,21	530	2100	1,55	640	4000	1,40
460	1400	1,78	550	2650	1,61	710	4500	1,37
465	1600	1,85	625	3100	1,56	780	5900	1,39

акции после вспышки формальдегид не обнаруживается. По-видимому, для 6%- и 9%-ных смесей имеет место медленное окисление, а 12%-ная смесь, как близкая к концентрационному пределу воспламенения, характеризуется заметным увеличением скорости реакции. Все же небольшие количества формальдегида удалось зафиксировать и в опытах с 15%-ной смесью при низких степенях сжатия, до того как наступила вспышка. Это указывает на то, что формальдегид как промежуточный продукт наблюдается не только при медленной реакции окисления, но образуется и в горючей смеси до возникновения пламени, еще в период подготовки смеси, когда протекают предварительные химические процессы. Для метановых смесей такие процессы приводят к образованию формальдегида.

В настоящих опытах удалось получить значительные количества формальдегида в продуктах реакции — максимальное содержание было получено при работе с 9%-ной смесью и составило 2,2%, отнесенных ко всей смеси. Такое высокое содержание формальдегида в продуктах окисления метана в литературе неизвестно, и объясняется главным образом за счет высокой скорости охлаждения.

Выводы

1. Предложенный ранее одним из авторов метод адиабатического сжатия и расширения применен к исследованию реакции окисления метана. Смеси с большим содержанием кислорода дают при сжатии вспышку, возникновение которой видно на индикаторной диаграмме. При содержании кислорода менее 15% имеет место медленная реакция, в которой формальдегид является промежуточным продуктом.

2. В случае медленной реакции для смесей, содержащих 6, 9—12% кислорода, изучено содержание формальдегида до давлений сжатия, больших 6000 *кг/см*^{2}. В работе обращено внимание на роль закалки при исследовании быстропротекающих процессов.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
28. XI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Рябинин, ЖЭТФ, **23**, 461, 1952.
2. Ю. Н. Рябинин, А. М. Маркевич и И. И. Тамм, ДАН СССР, **94**, 1121, 1954.
3. Ю. Н. Рябинин, А. М. Маркевич и И. И. Тамм, ДАН СССР, **95**, 111, 1954.
4. Ю. Н. Рябинин, А. М. Маркевич и И. И. Тамм, ДАН СССР, **112**, 283, 1956.
5. А. М. Маркевич, И. И. Тамм и Ю. Н. Рябинин, ДАН СССР, **113**, 856, 1957.
6. И. Н. Антонова, В. А. Кузмин, Р. М. Мошкина, А. Б. Налбандян, М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов. Изв. АН СССР, отд. хим. наук № 5, 789, 1955.
7. М. С. Фурман и Д. С. Циклис, ДАН СССР, **91**, 597, 1953.
8. А. С. Карпенко, А. М. Маркевич и Ю. Н. Рябинин, ЖЭТФ, **23**, 468, 1952.
9. Г. Мейер, Анализ и определение органических соединений, ОНТИ, Л., 1937.

PRODUCTION OF FORMALDEHYDE IN THE ADIABETIC COMPRESSION OF METHANE-OXYGEN MIXTURES

A. M. Markevich, I. I. Tamm* and *Yu. N. Ryabinin

Summary

The adiabetic compression and expansion method proposed earlier by one of the authors has been applied to an investigation into the reaction of methane oxidation. Mixtures of high oxygen content flash on compression as evidenced by the indicator curve. At an oxygen content less than 15% a slow reaction takes place in which formaldehyde is formed as an intermediate.

In the case of the slow reaction for mixtures containing 6, 9 and 12% oxygen the formaldehyde content has been studied up to pressures exceeding 6000 kg/cm^2. Attention has been drawn to the part played by hardening in the study of rapid processes.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 10

НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ВЛИЯНИЯ ДЕФОРМАЦИИ НА ОРИЕНТАЦИЮ ВЫСОКОПОЛИМЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ

В. Е. Котина и И. Н. Шелепень

Ориентация молекул высокополимерных веществ может сопровождаться как уплотнением структуры вещества, так и разрыхлением ее [1]. ама по себе ориентация совершается при растяжении образцов в направении их деформации. Однако процесс деформации высокополимерных еществ является довольно сложным, и не во всех случаях растяжение бразца вызывает ориентацию молекул. Это, главным образом, относится к тонким образцам типа пленок и волокон, которые формуются из растворов, расплавов или из веществ, находящихся в размягченном состоянии. связи со спецификой формования в таких образцах накапливаются внутенние механические напряжения, которые во многом предопределяют изико-механические свойства вещества.

Механические напряжения, возникающие в пленках, изучены В. А. аргиным, П. В. Козловым и другими [2]. Разработан метод определения еличины механических напряжений в пленках [3].

Картина распределения механических напряжений по объему образца может быть определена по аналогии с искусственно формуемыми стеклянными изделиями [4, 5].

В цитированных работах указано, что вследствие неравномерного охлаждения внешние слои стеклянных изделий находятся под действием сил сжатия, а внутренние испытывают растяжение.

Для пленок и волокон также характерно подобное распределение напряжений по объему образца, так как в условиях их формования всегда внешние слои образуются быстрее внутренних. Благодаря этому в процессе формования срединные слои этих изделий (особенно волокон) формуются как бы в замкнутом объеме, который создается внешней уже сформованной оболочкой и который в процессе дальнейшего формования должен уменьшиться в связи с удалением из него растворителя или в связи с переходом расплавленного вещества в твердое состояние.

Установлено, что области расширения значительно преобладают над областями сжатия [6]. Поэтому силы сжатия играют большую роль для тонких образцов, тогда как для образцов, имеющих большие размеры, влияние их утрачивается. В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский при изучении явления утомления образцов высокополимерных веществ установили, что под влиянием механических деформаций процесс старения активизируется. При этом обнаружилось, что для тонких образцов могут возникать противоположно направленные изменения глубинных и поверхностных областей [7].

Известно, что вискозное волокно имеет оболочку, характеризующуюся плотной упаковкой, и ядро, имеющее рыхлую структуру [8].

Престон высказал предположение, что оболочка вискозного волокна находится в состоянии сжатия, а ядро его в силу осмотических явлений, происходивших в процессе формования, испытывает растяжение, чем и обуславливается различие в плотности структуры [9]. Наличие более плотно упакованных оболочек также обнаружено в последнее время для ацетатного волокна и для полиакрилонитрильного волокна при исследовании их в электронном микроскопе [10].

Тонкие образцы волокна капрон и совиден (сополимер винилид хлорида и хлористого винила) вытягиваются без шеек, тогда как волок имеющие большие размеры поперечного сечения, всегда тянутся с обр зованием шеек [11]. Отмеченные отличия тонких и толстых образцов я ляются результатом проявления их макронеоднородности.

В случае приложения растягивающих усилий к образцу, макронео породность которого предопределяется сжатием внешних и растяжени внутренних слоев, при деформации растяжения не обязательно долж наступать ориентация молекул вещества по всему объему образца. I внешних слоях может происходить разрыхление структуры в связи с н которым снятием напряжений сжатия и выпрямлением гибких молеку вещества без их ориентации. В связи с этим необходимо учитывать, чт разрыхление структуры высокополимерного вещества в процессе растя жения образца может наступать не только за счет ориентации молекул

Эти явления прослеживаются при изучении свойств искусственных синтетических волокон.

Экспериментальная часть

Наличие плотно упакованных поверхностных слоев и рыхлых внутрен них областей легко обнаруживается для волокна капрон и совиден. Об эти вида волокна со временем утрачивают свою способность к вытяжке на холоду. Волокна, лишь частично утратившие способность к вытяжке, вытягиваются неравномерно с образованием окрашенных в белый цвет непрозрачных областей, перемежающихся с нормально вытянутыми участками волокна. Диаметр волокна в непрозрачной области на 20—30% выше диаметра волокна, обычно вытянутого.

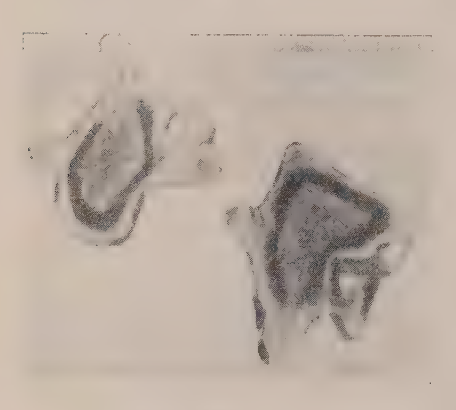
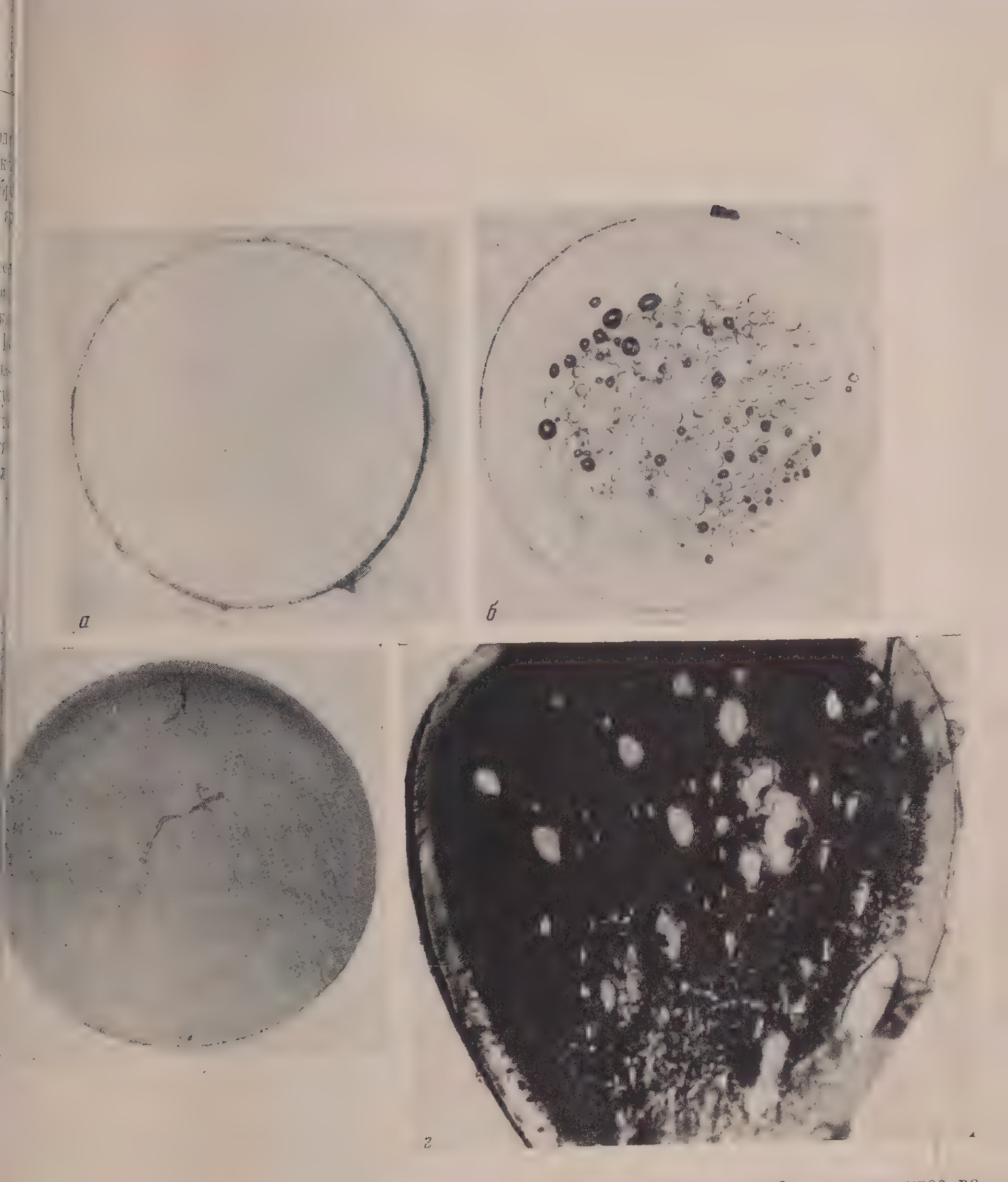


Рис. 2. Микрофотография поперечных срезов осажденной струи раствора

Ниже приводятся микрофотографии поперечных срезов волокна капрон и совиден, вытянутых при различных условиях.

Как видно на приведенных микрофотографиях, волокна капрон и совиден, обычно вытянутые, имеют монолитные поперечные срезы, тогда как поперечные срезы волокон, вытянутых после некоторой утраты способности к вытяжке, разделены на две зоны, резко различающиеся между собой. В обоих случаях внешняя зона волокон, резко очерченная, является монолитной и прозрачной, тогда как срединные области изобилуют большим количеством пустотных областей различной величины. Из этого следует, что вещество, образующее срединные области волокон, имеет меньшую способность к вытяжке, чем вещество поверхностного слоя. Причина этого заключается в том, что срединные области волокна находятся под влиянием сил растяжения до приложения нагрузки, и если волокно при старении утрачивает свою способность к вытяжке, то это в первую очередь сказывается в отношении срединных областей.

Ниже приводится микрофотография поперечного среза струи концентрированного раствора полиакрилонитрила в диметилформамиде, осажденной в олеиновой кислоте, нагретой до температуры 80° С. Раствор предварительно выдерживался под давлением для насыщения воздухом. При снятии давления и при выливании струи раствора в горячую олеи-



с. 1. Микрофотографии поперечных срезов волокна капрон и совиден: а) обычно вытянутое волокно капрон; б) волокно капрон в белой непрозрачной области; в) обычно вытянутое волокно совиден; г) волокно совиден, частично утратившее способность к вытяжке.

…вую кислоту происходило выделение пузырьков воздуха, которые …грали роль посторонних включений.

В данном случае наблюдается неравномерное расположение пор со …оплением их в определенной зоне поперечных срезов, в результате чего …а срезах появляются затемненные контуры.

Вполне допустимо предположить, что такое расположение пор является …езультатом действия механических напряжений, причем затемненная …асть поперечного среза, по-видимому, является зоной максимального …жатия, вследствие чего и произошло перемещение пузырьков воздуха … преимущественным расположением их.

В результате макронеоднородности, обуславливаемой различной плот…остью упаковки поверхностных и глубинных областей, вытяжка тон…их образцов сопровождается различными по своему характеру измене…иями структуры вещества в объеме образцов, как это отмечено выше. В …астности, это обнаруживается при изучении свойств оболочки и ядра вис…озного волокна. Для этого вида волокна разработаны методы, позволяю…щие определять изменение свойств поверхностных и глубинных слоев в …роцессе вытяжки. Микроскопическими методами изучалось набухание …болочки и ядра вискозного волокна в зависимости от степени вытяжки. В таблице приведены результаты измерений в двух параллельных опытах … вытяжками 62 и 76% (опыт 1) и 40 и 81% (опыт 2).

Как видно из приведенных данных, вытяжка в изученных нами пре…делах вызывает уменьшение набухания сердцевинного слоя и увеличе-

Набухание поперечных срезов вискозного волокна

№ образцов	% набухания			№ образцов	% набухания		
	среза в целом	ядра	оболочки		среза в целом	ядра	оболочки
1	2	3	4	1	2	3	4
Опыт 1. Волокно, вытянутое на 62%				Опыт 2. Волокно, вытянутое на 40%			
1	105,5	241,6	37,5	1	65,5	100,2	25,0
2	100,0	288,4	15,0	2	57,0	86,0	29,0
3	100,0	240,0	36,3	3	60,0	100,0	25,0
4	112,1	281,8	27,3	4	69,0	100,0	28,5
5	110,0	212,5	41,6	5	69,0	100,0	28,5
6	110,0	218,2	31,6	6	69,0	100,0	38,0
7	125,0	193,0	62,5	7	65,0	100,0	29,0
8	125,0	211,1	54,5	8	67,0	100,0	29,0
9	115,0	242,8	46,2	9	71,0	114,0	29,0
				10	75,0	100,0	29,0
Среднее:	111,4	231,0	38,1	Среднее:	66,7	100,0	29,0
Волокно, вытянутое на 76%				Волокно, вытянутое на 81%			
1	100,0	83,3	120,0	1	82,0	83,0	83,0
2	100,0	100,0	100,0	2	70,0	60,0	80,0
3	100,0	122,0	81,0	3	71,0	75,0	67,0
4	100,0	120,0	83,3	4	83,0	83,0	63,0
5	109,0	83,3	140,0	5	73,0	83,3	60,0
6	116,7	116,7	116,7	6	73,0	75,0	57,0
7	100,0	120,0	83,3	7	80,0	88,0	71,0
8	81,8	100,0	66,7	8	71,0	75,0	50
9	100,0	122,2	81,8	9	77,0	71,0	83,0
				10	77,0	83,0	71,0
Среднее:	100,8	107,5	97,7	Среднее:	75,7	75,4	68,5

ние набухания оболочки волокна. Уменьшение способности к набухан[и] безусловно связано с увеличением плотности структуры вещества, котор[ое] по-видимому, вызывается ориентацией вещества сердцевинного сло[я]. Молекулы сердцевинного слоя, находясь под влиянием сил растяжени[я], оказываются в какой-то мере уже выпрямленными и ориентированными [в] направлении растягивающих усилий. Поэтому приложение новых усили[й] вызывает их ориентацию в новом направлении, сопровождающуюся упло[т]нением вещества. Для оболочки наблюдаются другие закономерност[и]. В условиях влияния сил сжатия происходит некоторое свертывание мол[е]кул вещества. При растяжении часть сжимающих усилий снимаетс[я], молекулы, обладая гибкостью, развертываются, и это приводит к ра[з]рыхлению вещества, что сопровождается увеличением его способност[и] к набуханию. Ориентации при этом не происходит.

Выводы

В одном и том же образце высокомолекулярного вещества в различны[х] частях его объема в зависимости от размеров образца и условий формовани[я] в процессе вытяжки может наблюдаться как уплотнение структуры веще[с]ства, вызываемое ориентацией молекул, так одновременно с этим и раз[]рыхление ее, не связанное с ориентацией.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна
Москва

Поступила
17. III. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. В. Готовская, Докл. АН СССР, 100, 105, 1955.
Ю. С. Липатов, В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Журн. физ. хим. 30, 1075, 1956
П. П. Кобеко, Аморфные вещества. Изд-во АН СССР, стр. 53, 1952.
2. В. А. Каргин, М. Н. Штединг, Журн. физ. хим., 20, 727, 1946.
П. В. Козлов, Р. В. Зуева, И. Б. Бажутина, Журн. физ. хим., 25 1064, 1951.
3. В. А. Каргин, Химическая промышленность, № 7, 392, 1955.
4. Г. Тамман, Стеклообразное состояние. Главн. ред. общетехнической литературы, стр. 38, 1935.
5. С. Г. Лиознянская, С. И. Иоффе, Отжиг промышленных стекол, Гизлегпром, стр. 7.
6. И. С. Иоффе, Материалы по изучению физико-химических свойств стекла, Гостехиздат, стр. 3, 1930.
7. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 105, 753, 1955.
8. C. D. Joshi, Y. M. Preston, Text. Res J., 24, 971, 1954.
9. Y. M. Preston, K. Y. Narasimahn, J. Text. Inst., 5, 327, 1949.
10. R. Skott, A. W. Ferguson, Text. Res. J. № 4, 284, 1956.
11. В. Е. Котина, Обмен техническим опытом. Искусственное волокно. Сб. 4, стр. 44, 1953, Гизлегпром.

SOME REMARKS CONCERNING THE EFFECT OF DEFORMATION ON THE ORIENTATION OF HIGH POLYMER SUBSTANCES

B. E. Kotina* and *I. N. Shelepen

Summary

It is known that the orientation of high polymer molecules can be accompanied by the closer or looser packing of the substance. In this study attention is drawn to the fact that in the process of specimen preparation of high polymers of the type of films or fibers a heterogeneous micro-and macrostructure is formed, owing to the specific technology of the manufacture of such articles. The structural heterogeneity is due to the fact that the outer layers of specimens are subjected to compression, whereas the internal are subjected to stretching forces. Owing to this the stretching of such specimens may be accompanied not only by orientation of the molecules leading to denser packing, but also by loosing packing of the substance irrespective of the molecular orientation, due to removal of the compressive forces in the surface layer of the product.

To correctly solve the problem of the effect of orientation on the structural density of high molecular substances account must be made of the macro and micro heterogeneity of the specimens and the different behavior of the substance in different portions of the bulk specimen in the stretching process.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 10

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ СТИРОЛА И ИХ СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ХЛОРИСТЫМ ВИНИЛОМ

Г. В. Ткаченко, Л. В. Ступень, В. С. Этлис и Л. П. Кофман

Стирол и его производные являются одними из наиболее изученных мономеров [1,2]. Ряд авторов [3,4] исследовали влияние заместителей, введенных в бензольное кольцо молекулы стирола (в том числе хлора и других галоидов), на реакционную способность. Однако среди этого материала нет данных о влиянии хлора, введенного в винильную группу.

Отрицательные атомы хлора в винильной группе стирола значительно изменяют его полярность, что должно оказать влияние на поведение этого мономера при раздельной и совместной полимеризации. Следует ожидать, что вследствие стерических затруднений при введении атома хлора, имеющего значительный объем (эффективный радиус атома хлора составляет 1,8 Å, а водорода — 1,2 Å), раздельная полимеризация хлорстиролов будет затруднена, тогда как совместная полимеризация, благодаря полярному эффекту, может быть облегчена.

В настоящей работе исследована раздельная полимеризация β,β-дихлорстирола и α, β, β-трихлорстирола и их совместная полимеризация с хлористым винилом.

Экспериментальная часть*

Хлористый винил. Применялся свежеперегнанный промышленный продукт, содержащий не менее 99,5% основного вещества.

β, β-Дихлорстирол. β, β-Дихлорстирол получали действием гранулированного цинка на уксуснокислый эфир трихлорметилфенилкарбинола по методу [5]. Трихлорметилфенилкарбинол приготовляли взаимодействием безводного хлораля с бензолом в присутствии хлористого алюминия [6].

Применяли свежеперегнанный β,β-дихлорстирол с т. кип. 70,5—72,5°/3 *мм* рт. ст., n_D^{20} 1,5882, d_4^{20} 1,2413.

α, β, β-Трихлорстирол. Исходным продуктом для синтеза α,β,β-трихлорстирола служил ацетофенон, хлорированием которого получали дихлорацетофенон [7]. Нагреванием 1 моля последнего с 1,25 моля пятихлористого фосфора в колбе с обратным холодильником в течение 30 мин. при 145° и 6 час. при 175° (подъем температуры в течение 1,5 часа) получали смесь, содержащую непрореагировавший пятихлористый фосфор, трехокись фосфора, α,β,β-трихлорстирол и α,α,β,β-тетрахлорэтилбензол. Смесь охлаждали льдом и отделяли от пятихлористого фосфора. Для разложения остатков PCl_5 к смеси добавляли 5,2 *мл* ацетона и разгоняли в вакууме. Получено около 55—60% от теории α,β,β-трихлорстирола и около 37—40% α,α,β,β-тетрахлорэтилбензола (в расчете на дихлорацетофенон). При обработке α,α,β,β-тетрахлорэтилбензола спиртовым едким кали [8] был дополнительно получен α, β,β-трихлорстирол. Применялся мономер т. кип. 113—115°/16,5 *мм* рт. ст., d_4^{20} 1,3838.

Методика работы. Полимеризацию проводили в массе и в эмульсии в стеклянных ампулах и в четырехлитровом стальном автоклаве. Мономеры дозировались по весу с точностью до 0,01 *г*. Метод заполнения ампул и автоклава приведен в работе [9], скорости полимеризации при различных молярных соотношениях мономеров определяли дилатометрически в растворах дихлорэтана [10].

Эмульсионные сополимеры отфильтровывали и промывали метиловым спиртом и теплой водой. Полимеры, полученные в растворе, осаждали метиловым спиртом и после отделения тщательно промывали последним.

В полимерах определяли относительную вязкость в циклогексаноне при 25°C и температуры перехода в стеклообразное и вязкотекучее состояние на весах В. А. Каргина [11].

* В постановке некоторых опытов принимала участие Л. А. Карачева.

Результаты опытов. Опыты по раздельной полимеризац β,β-дихлор- и α,β,β-трихлорстирола были проведены в атмосфере азо при 25—60° С в растворах дихлорэтана и четыреххлористого углерод а также в эмульсии (эмульгаторы: фотожелатина и мыла) под влияние динитрила азоизомасляной кислоты, перекиси бензоила, диметилперокс карбоната, перекиси циклогексила, надсернокислого калия и окислител но-восстановительной системы: гидроперекись изопропилбензола - триэтилентетрамин. Установлено, что хлорстиролы, замещенные в ви нильной группе, не полимеризуются с образованием высокомолекулярны продуктов в течение 12—16 час. Была также проверена способность полимеризации β, β-дихлорстирола и α,β,β-трихлорстирола под влияние катализаторов: хлористого и бромистого алюминия и четыреххлористог титана в растворах дихлорэтана и четыреххлористого углерода при 2(в атмосфере азота. Концентрация мономера составляла 0,4—1,0 *моль/л*, ка тализатора 20—40 *ммоль/л*. Катализатор помещался в дилатометр тонкостенной ампуле, которая вскрывалась перед полимеризацией пр помощи ртутной разбивалки. Было обнаружено, что только β, β-дихлор стирол образует полимер, выделяемый метиловым спиртом.

β,β-Дихлорстирол и α,β, β-трихлорстирол под влиянием динитрил азоизомасляной кислоты совместно полимеризовались с хлористым ви нилом.

Из результатов опытов в растворе дихлорэтана, приведенных в табл. 1 видно, что увеличение концентрации β,β-дихлорстирола и α,β,β-три хлорстирола в смеси мономеров вызывает уменьшение скорости процес са и средней длины молекулярных цепей полимеров. При содержани

Таблица 1

Совместная полимеризация хлористого винила с хлорстиролами в растворе дихлорэтана при 60°.

Общая концентрация мономеров 1,6 *моль/л*, концентрация динитрила азоизомасляной кислоты 0,06 *моль/л*

β,β-Дихлорстирол				α,β,β-Трихлорстирол			
A_0*	Начальная скорость $V_0 \cdot 10^2$, *г/л·мин*	Выход полимеров, %	η_r**	A_0	Начальная скорость $V_0 \cdot 10^2$, *г/л·мин*	Выход полимеров, %	η_r
1,00	38,0	—	1,10	1,10	38,0	—	1,10
0,90	11,7	28,0	1,08	0,91	31,6	12,0	1,10
0,73	2,2	4,8	1,06	0,61	13,9	7,3	1,07
0,60	1,4	4,5	—	0,56	10,5	8.2	—
0,58	0,4	1,0	1,02	0,40	3,3	5.5	—
0,40	1,6	0,72	—	0,35	1,4	3.2	1,05
0,20	Оч. малая величина	Следы	—	0,10	1,5	2,1	—
				0,10	2,8	5,0	1,06

* A_0 — молярная доля хлористого винила в исходной смеси. Содержание второго компонента $B_0 = 1 - A_0$.

** η_r — относительная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в циклогексаноне при 25°C.

второго компонента более 0,5 молярной доли образуются относительно низкомолекулярные продукты, не осаждаемые метиловым спиртом, причем количество их возрастает с повышением концентрации хлорстиролов.

Такие же результаты получены и при полимеризации в эмульсии (табл. 2).

Таблица 2

Совместная полимеризация хлористого винила с хлорстиролами в эмульсии при 45°C. Инициатор—динитрил азоизомасляной кислоты (0,5% к мономерам), эмульгатор—фотожелатина (1% к воде). Соотношение фаз мономеры—вода = 1 : 4

β,β-Дихлорстирол				α,β,β-Трихлорстирол						
Время полимеризации, часы	A_0, %	Выход полимера, %	η	Время полимеризации, часы	A_0, %	Выход полимера, %	η	Температура разложения, °C	Температура стеклования, °C	Температура течения, °C
3,0	100	8,6	1,65	15*	100	87,4	1,65	143	80—85	180—185
6,0	100	22,5	—	28*	97	65,0	1,50	140	65—70	165—170
7,0	100	35,0	—	51*	90	65,8	1,40	121	55—60	155—160
8,5	100	52,6	1,70	1,3	90	нет	—	—	—	—
11,5	100	83,5	1,69	3,0	90	3,6	1,42	—	—	—
17,0	100	87,1	—	5,0	90	7,2	1,45	—	—	—
17,0	95	5,3	—	7,0	90	11,1	1,45	—	—	—
21,5	95	6,8	1,24	6,0	80	4,8	1,36	—	—	—
17,0	90	2,7	—	12,0	80	12,5	1,38	—	—	—
21,5	90	3,2	1,18	20,0	80	16,3	1,40	—	—	—
17,0	80	1,0	—	4,0**	100	23,0	—	—	—	—
21,5	80	0,9	—	4,0**	80	18,0	—	—	—	—

* Опыты в автоклаве.

** Полимеризация в присутствии окислительно-восстановительной инициирующей системы: гидроперекись фракции керосина с т. кип. 300—360°C, содержащая 6,0% активного кислорода (0,6% к мономерам) и триэтилентетрамин 1 «моль» на моль гидроперекиси. «Моль» гидроперекиси выделяет 1 *г-атом* кислорода.

Обсуждение результатов

Наличие хлора в винильной группе стирола оказывает влияние на ход раздельной и совместной полимеризации этих мономеров с хлористым винилом вследствие изменения полярности мономера при введении отрицательных атомов хлора.

Полное замещение атомов водорода в винильной группе стирола (α,β,β-трихлорстирол) приводит к тому, что этот мономер не полимеризуется под влиянием перекисей, азосоединений и некоторых окислительно-восстановительных систем, а также под влиянием катализаторов Фриделя и Крафтса. Столь малая реакционная способность, по-видимому, обусловлена пространственными затруднениями. Увеличение реакционной способности радикала α,β,β-трихлорстирола, согласно правилу антибатности [12], и значительная полярность молекулы приводят к тому, что совместная полимеризация этого мономера с хлористым винилом протекает с большей скоростью, чем со стиролом. β,β-Дихлорстирол также не полимеризуется раздельно под влиянием свободных радикалов, но полимеризуется, хотя и с небольшой скоростью, до небольшого процента превращения в условиях наших опытов, по ионному механизму с катализаторами катионного типа. В совместную полимеризацию с хлористым винилом β,β-дихлорстирол вступает менее охотно, чем α,β,β-трихлорстирол, что следует из начальных скоростей процесса и вязкости полученных продуктов (табл. 1,2). При совместной полимеризации хлористого винила с замещенными в винильной группе хлорстиролами, наряду с высокомолекулярными продуктами, получаются и низкомолекулярные вещества, не осаждаемые метиловым спиртом. Это не позволило рассчитать константы совместной полимеризации для этих мономеров.

Можно предположить, что, наряду с совместной полимеризацией хлористого винила с β,β-дихлор- и α,β,β-трихлорстиролом, имеют место реак-

ции передачи цепи с образованием малореакционноспособных радикалс типа:

$$\underset{C_6H_5}{CH=\dot{C}Cl}\,, \qquad \underset{C_6H_5}{CCl=\dot{C}Cl} \quad \text{и других.}$$

Это приводит к понижению скорости реакции и уменьшению молекулярных весов полученных полимеров.

Сравнение результатов опытов в растворе дихлорэтана (табл. 1) с данными о скорости полимеризации хлористого винила в растворах [10] показывает, что уменьшение скорости полимеризации хлористого винила в присутствии хлорзамещенных стиролов происходит вследствие совместной полимеризации, а не понижения концентрации мономера, как это, по-видимому, имеет место в случае полимеризации стирола в присутствии α- и β-бромстиролов [13].

Исследование термомеханических свойств сополимеров хлористого винила с α,β,β-трихлорстиролом показывает, что при введении в цепь полихлорвинила молекул α,β,β-трихлорстирола происходит понижение температур перехода в стеклообразное и вязкотекучее состояние, т. е. имеет место внутренняя пластификация (табл. 2).

В заключение выражаем благодарность акад. В. А. Каргину, предложившему нам провести исследование полимеризации хлорзамещенных стиролов. Авторы признательны члену-корр. АН СССР К. А. Кочешкову за ценные указания по методам получения мономеров, а также А. Д. Абкину и П. М. Хомиковскому за советы при обсуждении результатов.

Выводы

1. Показано, что α,β,β-трихлорстирол не образует высокомолекулярных продуктов под влиянием свободных радикалов, а также катализаторов Фриделя и Крафтса. β,β-Дихлорстирол полимеризуется по катионному механизму.

2. Скорости совместной полимеризации хлористого винила с β,β-дихлорстиролом и α,β,β-трихлорстиролом, а также молекулярные веса полимеров непрерывно уменьшаются при увеличении содержания хлорстиролов в исходной смеси.

3. Установлено, что при совместной полимеризации хлористого винила с β,β-дихлорстиролом и α,β,β-трихлорстиролом при содержании последних более 0,5 молярной доли, наряду с высокомолекулярными веществами, образуются низкомолекулярные продукты, не осаждаемые метиловым спиртом.

4 При совместной полимеризации хлористого винила с α,β,β-трихлорстиролом происходит уменьшение температур стеклования и течения по сравнению с полихлорвинилом. Этот эффект увеличивается при повышении содержания α, β, β-трихлорстирола в сополимере.

Поступила
11. IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Шорыгина, Стирол, его полимеры и сополимеры, Госхимиздат, М.—Л. 1950; C. E. Schildknecht, Vinyl and Related Polymers, N. Y., 1952.
2. Т. Альфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, ИИЛ, 1953.
3. А. Ф. Докукина, М. М. Котон, К. Н. Крюкова, О. К. Минеева и В А. Парибок, Ж. физ. химии, 30, 190, 1956; М. М. Котон, Е. П. Москвина, Ф. С. Флоринский, Ж. общ. химии, 21, 1847, 1951; 22, 789, 1952; М. М. Котон, Е. И. Москвина, Ж. прикл. химии, 26, 660, 1953; М. М. Котон, Т. М. Киселева, Ф. С. Флоринский, Ж. прикл. химии, 26, 666, 1953.

4. T. Alfrey, W. Ebelke, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 3235, 1949.
5. Ж. Иоцич, ЖРФ-ХО, **29**, 97, 1897; **30**, 998, 1898.
6. A. Dinesmann, C. R., **141**, 201, 1905.
7. Синтезы органических препаратов. Сб. 3, перев. с англ., ИИЛ, Москва, стр. 322, 1952.
8. H. Bietz, Ann, **296**, 270, 1897.
9. Г. В. Ткаченко, Л. В. Ступень, Л. В. Фролова, Л. П. Кофман, Ж. физ. химии, **31**, 2676, 1957.
10. Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, **25**, 823, 1951.
11. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **23**, 530, 1949.
12. Х. С. Багдасарьян, Статья в Сб. Вопросы химии, кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, стр. 59, 1955.
13. M. Jones, Canad. J. Chem., **34**, 108, 1956.

POLYMERIZATION OF CHLORINE DERIVATIVES OF STYRENE AND THEIR COPOLYMERIZATION WITH VINYL CHLORIDE

G. V. Tkachenko, L. V. Stupen, V. S. Etlis **and** ***L. P. Kofman***

Summary

A study has been made of the polymerization of β,β-dichlorostyrene, α,β,β-trichlorostyrene and of their copolymerization with vinyl chloride. α,β,β-Trichlorostyrene has been found not to form high molecular products under the influence of either free radicals or Friedel-Crafts catalysts. β,β-Dichlorostyrene polymerizes only according to the cationic mechanism. The monomers copolymerize with vinyl chloride as follows from a comparison of the rate of the process at differing monomer ratios. The rate of copolymerization decreases on increase in content of the chlorostyrenes and when the content exceeds 0.5 molar fractions low molecular compounds are observed to form.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 1

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К ТЕОРИИ СОВМЕСТНОГО ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ В РАСТВОРЕ

V. КАТАЛИЗ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА СОВМЕСТНЫМ ДЕЙСТВИЕМ МОЛИБДАТА НАТРИЯ И ХЛОРИДА КОБАЛЬТА

В. А. Щербинин и Г. А. Богданов

В предыдущих работах [1, 2] выяснены особенности катализа разложения перекиси водорода совместным действием молибдата натрия и солей щелочно-земельных металлов.

Продолжая исследования в том же направлении, мы поставили перед собой задачу изучить катализ разложения перекиси водорода под влиянием молибдата натрия и хлорида кобальта. Это исследование представляет интерес по нескольким причинам. Во-первых, привлекает к себе внимание выявление каталитических особенностей кобальта в растворе, поскольку оно изучено очень мало; во-вторых, мы надеялись, что оценка полученных результатов в сравнении с ранее установленными фактами даст возможность сделать шаг вперед по пути выявления общих законов, определяющих механизм гомогенного катализа в растворе; наконец, в непосредственной связи с задачами и методикой данного исследования стоит вопрос о возможности существования и синтеза до сих пор не исследованных перекисных соединений, содержащих в своем составе кобальт.

Экспериментальная часть

Один хлорид кобальта в нейтральной и кислой среде (в отличие от молибдата натрия) практически не оказывает каталитического воздействия на разложение перекиси водорода. В присутствии щелочи каталитическая способность кобальта проявляется вполне определенно.

Кинетика разложения перекиси водорода хлоридом кобальта в присутствии щелочи. На рис. 1 показаны кривые, характеризующие скорость разложения перекиси действием хлорида кобальта в присутствии едкого натра. Опыты проведены при $C_{Co} = 0{,}004$ *г-ион*, $C_{H_2O_2} = 0{,}18$ *М* и 25° С. Кривые *1*, *2*, *3*, *4* получены при концентрации щелочи, равной соответственно: 0,001; 0,002; 0,004 и 0,008 *М*.

Из рисунка видно, что один хлорид кобальта в присутствии щелочи достаточной концентрации проявляет высокую каталитическую активность по отношению к разложению перекиси, причем повышение концентрации щелочи при одной и той же концентрации соли кобальта вызывает резкое возрастание скорости процесса и одновременно — изменение порядка реакции. В опытах с концентрациями щелочи, равными 0,001; 0,002 и 0,004 *М*, порядок реакции, вычисленный по уравнению

$$n = \frac{\lg v_1 / \lg v_2}{\lg c_1 / \lg c_2},$$

на большом протяжении опыта изменяется от 2 до 1, а в случае концентрации щелочи, равной 0,008 *М*, реакция строго подчиняется уравнению первого порядка с постоянным отношением $\Delta v : \Delta c$, равным 1:1.

При добавлении щелочи к раствору, содержащему хлорид кобальта перекись водорода, тотчас возникает темно-бурый осадок и начинается деление кислорода. Осадок сохраняется в течение всего опыта и не исзает после практически полного разложения перекиси.

В соответствии с визуальными наблюдениями можно принять, что в нном случае разложение перекиси происходит под влиянием оксигидта кобальта, возникновение которого возможно по схеме:

$$CoCl_2 + 2NaOH = Co(OH)_2 + 2NaCl,$$
$$2Co(OH)_2 + H_2O_2 = Co_2O_3 \cdot nH_2O.$$

Тогда возрастание скорости катализа (по мере повышения концентраии щелочи) можно объяснить тем, что с повышением концентрации ще-

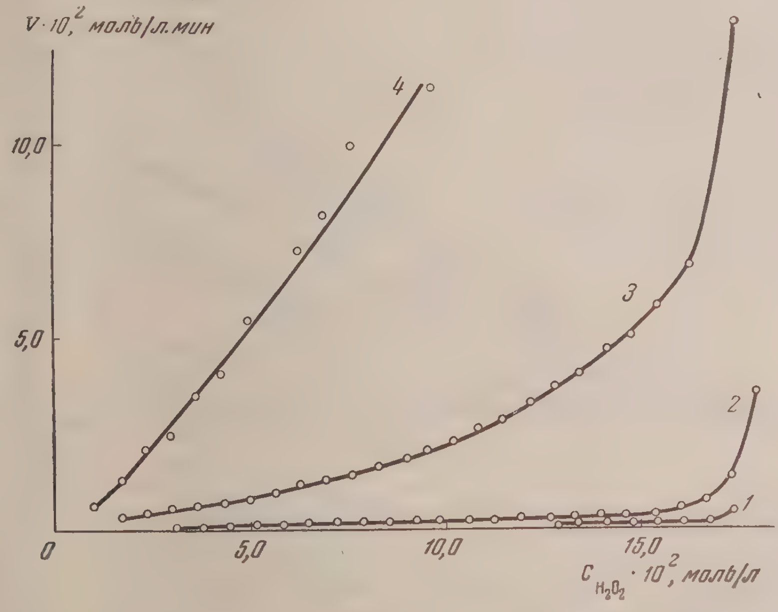


Рис. 1

лочи в реакционной смеси возрастает количество оксигидрата кобальта. В этих опытах привлекает к себе внимание и тот факт, что при эквинормальных количествах соли кобальта и щелочи реакция идет по уравнению первого порядка, а при избытке ионов кобальта процесс идет по уравнениям более высокого порядка. Очевидно, присутствие свободных ионов кобальта оказывает специфическое влияние на процесс формирования и поведение промежуточных соединений, обуславливающих катализ.

Разложение перекиси водорода под совместным влиянием молибдата натрия и хлорида кобальта. Результаты изучения кинетики разложения перекиси водорода под совместным влиянием молибдата натрия и хлорида кобальта показаны на рис. 2.

Опыты проведены при $C_{Mo} = 0,004$ *г-ион*, $C_{H_2O_2} = 0,18$ M и 25° С в условно-нейтральной среде. Кривая *1* получена из опыта превращения перекиси одним молибдатом натрия, а кривые *2*, *3*, *4*, *5* и *6* — при совместном влиянии молибдата натрия и хлорида кобальта с концентрациями последнего, равными соответственно 0,00025; 0,0005; 0,001; 0,002 и 0,004 M.

Характер и взаимное расположение кривых показывают следующее:

а) Распад перекиси водорода под влиянием одного молибдата натрия протекает с относительно малой скоростью по уравнению, близкому к

нулевому порядку. Прибавление хлорида кобальта к молибдату натр вызывает резкое увеличение скорости и изменение порядка реакци кривые на значительном протяжении соответствуют уравнению перво порядка.

б) При относительно малых концентрациях хлорида кобальта с ув личением концентрации последнего в два раза скорость реакции возр стает в среднем в 2,5 раза. Однако эта закономерность в повышении ск рости катализа продолжается только до достижения соотношения ко центрации катализаторов $C_{Co} : C_{Mo} = 1 : 2$.

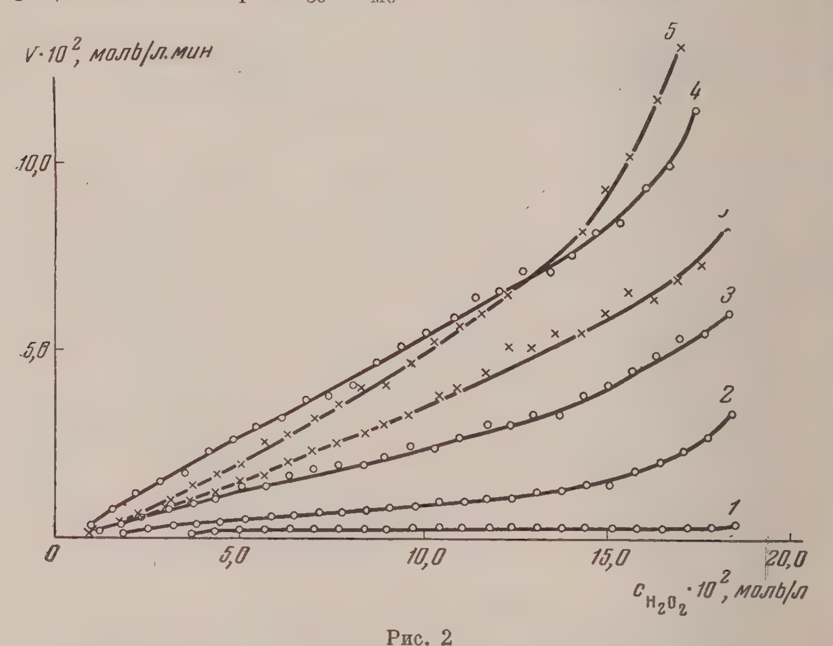


Рис. 2

в) Достигнув максимума при отношениях концентрации $C_{Co} : C_{Mo} = 1:4$ и $1 : 2$, скорость катализа, вследствие дальнейшего повышения концентрации соли кобальта, падает, сохраняя, однако, более высокое абсолютное значение, чем скорость при действии одного молибдата натрия.

Таблица 1

Концентрация молибдата натрия, *моль/л*	Концентрация хлорида кобальта, *моль/л*	Количество осадка, *г*
0,004	0,008	0,001
	0,016	0,0025
	0,032	0,0052
	0,064	0,0096
	0,128	0,0138

Влияние соотношений концентраций катализаторов на скорость катализа наглядно передают кривые рис. 3 (по оси абсцисс отложено отношение концентраций катализаторов — $C_{Co}:C_{Mo}$). Кривая *1* характеризует изменение скорости катализа в области концентрации $H_2O_2 < 0,12\ M$, а кривая *2* — в области $C_{H_2O_2} > 0,15\ M$. Температура опытов 25° С. Кривые имеют одинаковый характер и различаются лишь абсолютными значениями скорости и положением максимума: на кривой *1* он лежит при $C_{Co} : C_{Mo} = 1:4$, а на кривой *2* — при $C_{Co} : C_{Mo} = 1 : 2$. Взаимное пересечение кривых *4* и *5* на рис. 2 указывает, по-видимому, на то, что скорость данного катализа должна зависеть и от концентрации субстрата.

Визуальными наблюдениями над процессом катализа установлено, что после прибавления молибдата натрия к раствору, содержащему перекись водорода и хлорид кобальта, возникает желтая окраска, а, начиная с

$_0$ = 0,002 M и выше, кроме того, появляется бурая взвесь (осадок), количество которой увеличивается по мере повышения концентрации соли кобальта. Однако в конце опыта (после нагревания смеси для завершения распада перекисей) взвесь постепенно исчезает, реакционная смесь становится гомогенной и приобретает золотисто-желтую окраску, интенсивность которой усиливается с возрастанием концентрации соли кобальта. Но в опытах, проведенных с концентрациями соли кобальта, превышающими 0,008 M, часть бурого осадка сохраняется в смеси после завершения опытов, и его количество растет с увеличением концентрации соли кобальта (табл. 1).

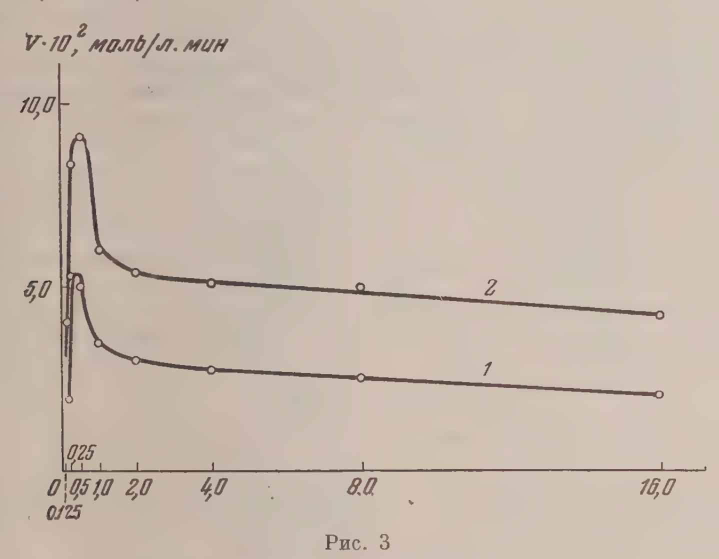


Рис. 3

В опытах, проведенных с концентрацией соли кобальта, равной 0,032M и выше, в реакционной смеси, отделенной от осадка, явно была заметна розовая окраска, характерная для ионов двухвалентного кобальта. Следовательно, часть соли кобальта в этих опытах не претерпела никаких изменений.

Постепенное исчезновение осадка в конце опытов, проведенных с концентрацией соли кобальта, не превышающей 0,004 M, и усиление вслед за

Таблица 2

Последовательность измерения температуры смеси (термометром Бекмана)	Температура замерзания
Дистиллированная вода	2,226
Раствор хлорида кобальта + молибдата натрия (0,008M) до прибавления перекиси	2,119
Тот же раствор после прибавления перекиси и выпадения осадка	2,147
Тот же раствор после исчезновения осадка вслед за нагреванием смеси	2,166

этим интенсивности желтой окраски раствора вызвали предположение, что осадок переходит в состояние золя в результате процесса пептизации.

Это предположение получило подтверждение в том, что реакционная смесь после окончания опыта ясно показывала эффект Тиндаля. При добавлении к этому раствору щелочи или хлористого калия, а также при про-

пускании через раствор постоянного тока тотчас выпадают хлопья буро цвета, а раствор становится бесцветным и не показывает эффекта Тиндал Очевидно, происходит коагуляция золя. Кроме того, наблюдается изм нение температуры замерзания реакционной смеси в заключительн стадии процесса (табл. 2), что указывает на уменьшение числа частиц раствора. Очевидно, что после прибавления перекиси водорода к ра твору, содержащему хлорид кобальта и молибдат натрия, возникают пр цессы, сопровождающиеся объединением нескольких частиц в одну. И чезновение осадка в конце опыта вызывает дальнейшее уменьшение числ частиц в растворе, что на этой стадии процесса может быть объяснено пе тизацией осадка, протекающей с поглощением ионов из раствора.

Описанные наблюдения приводят к следующим выводам:

1) Оптимум отношения концентраций катализаторов указывает н то, что в процессе катализа возникают промежуточные соединения, обу лавливающие катализ содержащие в своем составе кобальт и молибде в определенных соотношениях.

2) Данный катализ является гомогенным только при отношени $C_{Co} : C_{Mo}$, не превышающем 1 : 2; повышение концентрации кобальта пр тив указанного отношения сопровождается возникновением в реакционно смеси твердой фазы, каталитически активной, и катализ становится сме шанным.

3) Процесс возникновения осадка в описанной серии опытов возможн объяснить гидролизом хлорида кобальта с последующим окислением ос новной соли по схеме:

$$CoCl_2 + H_2O \rightleftarrows CoOHCl + HCl;$$

$$2CoOHCl + H_2O_2 \rightarrow Co_2O_3 \cdot n\,H_2O + 2HCl,$$

т. е. здесь имеется аналогия с процессом формирования каталитически активного продукта, возникавшего в опытах разложения перекиси водорода хлоридом кобальта в присутствии щелочи.

Очевидно, что в реакционной смеси при участии перекиси водорода протекают процессы, в результате которых одновременно возникают и осадок, и кислота. Этими процессами могут быть как раз гидролиз хлорида кобальта и последующее окисление основной соли по приведенной выше схеме.

В возникновении кислоты и последовательном увеличении ее концентрации (в связи с повышением концентрации хлорида кобальта), очевидно, заключается основная причина последовательного понижения скорости изучаемого катализа при последовательном увеличении концентрации хлорида кобальта сверх отношения $C_{Co} : C_{Mo} = 1 : 2$.

Важно подчеркнуть, что в результате гидролиза хлорида кобальта появляются факторы, действующие на скорость разложения перекиси водорода в противоположных направлениях: окисные соединения кобальта увеличивают скорость катализа, а ионы водорода сильно тормозят ее, причем последний фактор преобладает над первым.

Однако гидролиз хлорида кобальта, как процесс обратимый, ограничивается известным пределом, зависящим от концентрации возникающей кислоты, ибо в ряде опытов часть ионов кобальта оставалась без изменения. Не исключено, что присутствие свободных ионов кобальта создавало дополнительную причину уменьшения скорости реакции.

Такое истолкование причин уменьшения скорости реакции в описанных опытах получает подкрепление в том факте, что кривые, полученные из опытов превращения перекиси водорода хлоридом кобальта в щелочной среде (рис. 1, кривая *3*), имеют близкое сходство с кривыми, полученными из опытов разложения перекиси совместным действием молибдата натрия и хлорида кобальта при концентрациях последнего, более высоких чем 0,004 *M*.

Влияние pH раствора на скорость катализа. Исследуемый катализ оказался очень чувствительным к изменению pH реакционной смеси. Опыты, проведенные с $C_{Co} = C_{Mo} = 0,002$ *г-иона*, $C_{H_2O_2} = 0,18$ M при 25° С, показали, что 0,0005 M серная кислота уменьшает скорость катализа в два раза, а 0,002 M серная кислота совершенно прекращает его. В противоположность этому 0,001 M едкий натр увеличивает скорость катализа в среднем также в два раза.

Из характера кривых, полученных в этих опытах, видно, что щелочь увеличивает скорость процесса, не изменяя порядка реакции, а кислота оказывает влияние не только на скорость катализа, но и на порядок реакции.

В условно-нейтральной и щелочной среде по мере течения процесса порядок реакции постепенно переходит от второго к первому, а в кислой среде реакция почти на всем протяжении протекает по уравнению, близкому к первому порядку.

Для суждения о роли ионов H^+ и OH^- в данном катализе интересны приведенные в табл. 3 результаты титрования растворов после окончания реакции.

Таблица 3

Концентрации в опытах						
			Исходные		После опытов	
Na_2MoO_4 *моль/л*	$CoCl_2$ *моль/л*	H_2O_2 *моль/л*	H_2SO_4 *г-экв/л*	NaOH *г-экв/л*	H_2SO_4 *г-экв/л*	NaOH *г-экв/л*
0,002	0,002	—	—	—	—	—
		0,18	—	—	0,0005	—
			0,00025	—	0,00075	—
			0,0005	—	0,001	—
			0,001	—	0,0015	—
			—	0,00036	0,0005	—
			—	0,00073	0,00025	—
			—	0,00146	—	—

Из таблицы видно, что ионы гидроксила полностью расходуются в процессе катализа — либо участвуя в формировании каталитически активных соединений, либо нейтрализуя ионы водорода. Ионы водорода, напротив, в конце реакций регенерируются, причем их концентрация даже возрастает.

Ионы водорода, по-видимому, входят во временное соединение с каталитически активными промежуточными продуктами, значительно понижая их активность. Поэтому их роль сводится к тому, что они превращают активную нормальную соль катализатора в менее активную кислую соль.

Действительно, расчет оставшейся концентрации активной формы катализатора по уравнению *

$$\frac{v}{v_1} = \frac{f}{(f - f_1)}$$

приводит к результату, что в присутствии 0,0005 M серной кислоты концентрация активного катализатора уменьшается в два раза, т. е. во столько же, во сколько падает скорость катализа в присутствии кислоты указанной концентрации.

Однако такое объяснение сущности влияния ионов водорода на скорость данного катализа едва ли является исчерпывающим, поскольку оно не согласуется с фактом изменения порядка реакции в кислой среде по сравнению с порядком реакции в условно-нейтральной среде. Действительно,

* v — скорость реакции в присутствии активной формы катализатора, v_1 — скорость в присутствии менее активной его формы; f — концентрация активной формы, а f_1 — концентрация менее активной формы катализатора.

если бы роль ионов водорода сводилась только к дезактивации одн части катализатора без изменения природы и свойств оставшейся част то логично было бы ожидать, что введение в реакционную смесь кисло должно было бы вызвать только уменьшение скорости катализа при с хранении того же порядка реакции, по которому протекал процесс в у ловно-нейтральной среде. Между тем в данном катализе прибавлен кислоты послужило причиной не только уменьшения скорости катализ но и перехода от более высокого порядка реакции, характерного для у ловно-нейтральной среды, к более низкому.

Этот факт требует дополнительного объяснения. По нашему мнени оно состоит в том, что ионы водорода, кроме дезактивации части катал затора, своим присутствием полностью или частично подавляют проце гидролиза хлорида кобальта. Это предположение подкрепляется визуал ными наблюдениями: в присутствии кислоты реакционная смесь остаетс совершенно прозрачной; она лишь приобретает желтую окраску.

В л и я н и е т е м п е р а т у р ы н а с к о р о с т ь к а т а л и з а. Выяснению зависимости скорости исследуемого катализа от тем пературы посвящена большая серия опытов, в которой фиксировалас скорость катализа при различных соотношениях катализаторов в ней ральной, кислой и щелочной среде. Найденные средние значения темпе ратурного коэффициента γ и энергии активации E сведены в табл. 4

Таблица 4

Концентрации, *моль/л*					Температура опытов, °C	Средние значения	
Na_2MoO_4	$CoCl_2$	H_2SO_4	NaOH	H_2O_2		γ	*E, ккал*
0,002	—	—	—	0,18	15,25,35,45	3,04	20,84
	0,002	—	—		15,25,35,45,55	2,19	14,73
		0,0005	—		То же	1,85	11,84
		„	0,0005		„ „	2,25	15,23
	0,001	—	—		„ „	2,20	15,90
		0,0005	—		„ „	1,89	12,21
		„	0,0005		„ „	2,40	16,56
	0,0005	—	—		„ „	2,22	15,31
	0,004	—	0,004		15,25,35,45	2,95	19,38
$CoMoO_4$—0,002		—	—		То же	2,11	13,94

Необходимо подчеркнуть, что значение температурного коэффициента и энергии активации на протяжении всего опыта во всех случаях довольно постоянно.

Из сопоставления значений энергии активации следует:

1. Процесс разложения перекиси водорода под влиянием одного молибдата натрия или одного хлорида кобальта (в щелочной среде) протекает при более высоком значении энергии активации, чем тот же процесс при совместном влиянии молибдата натрия и хлорида кобальта. Этот факт является веским доказательством возникновения из молибдата натрия и хлорида кобальта в присутствии перекиси водорода объединенных каталитически активных комплексов, которые ведут процесс катализа при более низких значениях энергии активации.

2. Величины энергии активации, полученные из опытов разложения перекиси совместным действием молибдата натрия и хлорида кобальта при различном их соотношении, имеют довольно близкие значения. Отсюда следует, что во всех этих опытах возникали одни и те же (или один и тот же) активные перекисные комплексы.

3. Энергия активации процесса разложения перекиси водорода при совместном влиянии молибдата натрия и хлорида кобальта в кислой среде имеет более низкое значение, чем в нейтральной. В присутствии кислоты,

к было указано выше, значительно уменьшается возможность возник-вения окисных или гидроокисных соединений кобальта, и катализ осу-ствляется преимущественно активными комплексами, содержащими своем составе молибден и кобальт. Следовательно, промежуточные рекисные соединения катализа, содержащие в своем составе и молибден кобальт, весьма лабильны и поэтому обладают высокой каталитической тивностью по отношению к процессу разложения перекиси водорода.

4. Энергия активации процесса катализа, протекающего при совмест-м влиянии молибдата натрия и хлорида кобальта в щелочной среде, имеет

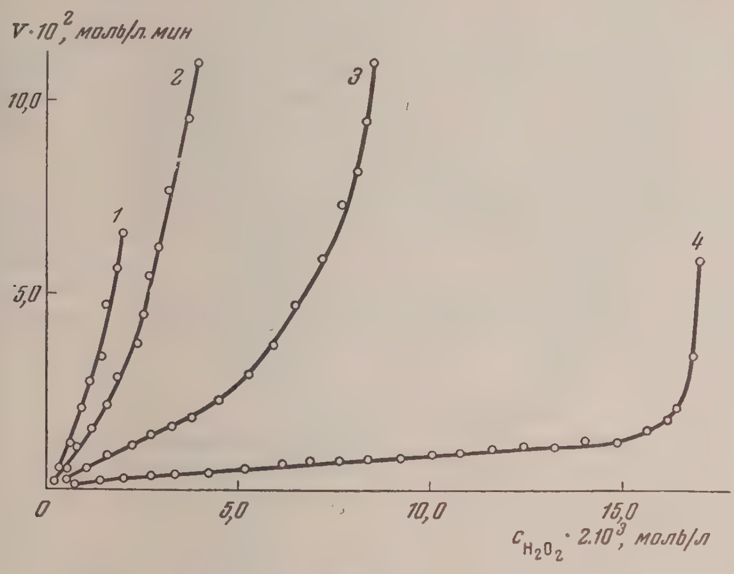


Рис. 4

более высокое значение, чем в среде нейтральной. Этот факт получает свое разъяснение в том, что введение в раствор ионов гидроксила способ-ствует формированию окисных (или гидроокисных) соединений кобаль-та в большем количестве, чем в нейтральной среде, а эти соединения, как видно из опытов разложения перекиси одним хлоридом кобальта в щелоч-ной среде, ведут катализ при более высоком значении энергии актива-ции, чем пермолибдаты кобальта.

Влияние концентрации перекиси водорода на скорость катализа. В результате анализа кривых, приведенных на рис. 2, было отмечено, что скорость данного катализа должна зависеть и от концентрации субстрата. С целью уточнения этого положения были поставлены специальные опыты с различной концен-трацией перекиси водорода, результаты которых в виде кривых представ-лены на рис. 4.

Опыты проведены при $C_{Co} = C_{Mo} = 0{,}004$ *г-иона* и при 25° С. Кривые *1*, *2*, *3* и *4* получены при исходных концентрациях перекиси, соответствен-но равных 0,11; 0,21; 0,43 и 0,85 *М*.

Характер и положение кривых оставляют вне всякого сомнения факт обратной зависимости скорости катализа от начальной концентрации суб-страта. Обращает на себя внимание преобладание во всех опытах порядка реакций, близкого к первому, уклонения от которого наблюдается лишь в начале опытов.

Такое своеобразное влияние концентрации перекиси на скорость ка-тализа позволило сделать предположение, что в зависимости от концен-

трации субстрата возникают промежуточные соединения с различн содержанием в своем составе перекисного кислорода и с различными сво ствами. Можно было ожидать, что процессы, протекающие при разли ных концентрациях перекиси, должны отличаться величинами энерг активации. Были поставлены опыты при 15,25 и 35° С при одинаковых ко центрациях катализаторов (0,004 *M*), но с различной концентрацией пер киси водорода. В одном случае исходная концентрация перекиси была ра на 0,11 *M*, а в другом — 0,8 *M*.

Вычисленные по результатам этих опытов значения энергии активаци оказались равными в первом случае 14,74 *ккал*, а во втором 14,75 *кка*.

Если добавить, что энергия активации изучаемого процесса, вычисле ная по кривым из опытов, проведенных при $C_{Co} = C_{Mo} = 0{,}002$ и $C_{H_2O_2} = 0{,}18$ *M*, равна 14,73 *ккал* (табл. 4), то с достаточным основанием може признать, что во всех этих случаях возникают одни и те же соединени обуславливающие катализ, и нужно искать иное объяснение факту обра ной зависимости скорости катализа от концентрации субстрата.

Очевидно, промежуточные соединения, возникающие в процессе да ного катализа, в условиях более высоких концентраций перекиси водород теряют каталитическую активность под влиянием самого субстрата. Ина че говоря, в данном случае катализа мы сталкиваемся с интересным явле нием — дезактивации катализатора под влиянием субстрата. Возможно она является следствием пергидратации катализатора. Однако выяс нению физико-химических основ этого явления должно быть посвящено спе циальное исследование.

Выводы

1. Один хлорид кобальта, в отличие от молибдата натрия, в нейтраль ной и кислой среде не оказывает каталитического влияния на разложени перекиси водорода, а в щелочной среде его каталитическое действие проявляется вполне определенно.

2. Прибавление хлорида кобальта к молибдату натрия резко усиливает каталитическую активность последнего. Максимум скорости катализа имеет место при отношении $C_{Co} : C_{Mo} = 1 : 2$ и $1 : 4$. Скорость реакции возрастает приблизительно прямо пропорционально концентрации ионов гидроксила и падает обратно пропорционально концентрации ионов водорода.

3. Энергия активации катализа под действием отдельно взятых катализаторов выше, чем при их совместном действии. Наименьшее значение энергии активации имеет место в кислой среде, которая резко изменяет природу промежуточных соединений по сравнению с теми, которые получаются при $pH \geqslant 7$.

4. Влияние начальной концентрации субстрата на ход катализа весьма своеобразно: при увеличении начальной концентрации перекиси водорода скорость реакции резко и вполне закономерно падает. Следовательно, катализ парализуется избытком самого субстрата.

5. Сделано предположение, что катализ осуществляется как общими «комплексными» промежуточными продуктами, так и соединениями, образуемыми отдельными катализаторами.

Московский энергетический институт

Поступила 17. IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Богданов, Т. И. Беркенгейм и В. А. Щербинин, Ж. физ. химии, 30, 889, 1956.
2. В. А. Щербинин и Г. А. Богданов, Ж. физ. химии, 32, 1252, 1958.

URTHER MATERIAL ON THE THEORY OF CO-ACTIVITY OF CATALYSTS IN SOLUTION

THE CATALYSIS OF HYDROGEN PEROXIDE CONVERSION BY THE JOINT ACTION OF SODIUM MOLYBDATE AND COBALT CHLORIDE

V. A. Shcherbinin and *G. A. Bogdanov*

Summary

A gasometric study has been made of the kinetics of the catalytic conversion of lrogen peroxide in solution by the joint action of sodium molybdate and cobalt oride.

Cobalt chloride alone in neutral and acid solution has no catalytic effect on the de-nposition of the peroxide but its addition to sodium molybdate sharply increases the cata-ic activity of the latter. The maximum catalytic activity takes place at $C_{Co} : C_{Mo} = 1:2$ d 1 : 4.

The rate of catalysis increases in the presence of OH^- and falls in the presence of ions.

Depending upon the pH of the medium and the concentration of the cobalt salt the talytic process takes place according to homogeneous-microheterogeneous-heteroge-ous mechanisms.

The activation energy of the process is higher for the individual catalysts than tor eir joint action. The lowest value for the activation energy is in acid medium.

On increase in the initial hydrogen peroxide concentration there is a sharp fall in e rate of the catalysis.

It has been suggested that the catalysis is determined both by common «complexes» well as by compounds formed by the separate catalysts.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 1

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ БРОМА И ЙОДА НА ПЛАТИНЕ

Н. А. Балашова

Изучение адсорбции поверхностно-активных ионов брома и йода на твердых металлах представляет значительный интерес для выяснения структуры двойного электрического слоя в присутствии этих ионов.

Кроме того, многими исследователями наблюдалось значительное влияние этих ионов на кинетику многих электрохимических процессов, как, например, электрохимического выделения водорода [1], катодного восстановления кислорода [2], восстановления ионов персульфата [3] и многих других, что объяснялось адсорбцией их на поверхности металла.

В ряде работ [4—6] было показано, что энергия связи между платиной и адсорбированным водородом сильно уменьшается при адсорбции анионов, в частности Br^-, благодаря чему снижается, например, скорость ионизации молекулярного водорода.

В работе З. А. Иофа и Г. Рождественской [7] было дано непосредственное доказательство адсорбции ионов йода на железе методом меченых атомов, однако ими не выяснялась связь между величиной адсорбции и потенциалом или знаком заряда поверхности.

Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева изучали адсорбцию ионов йода на свинце и связь между величиной адсорбции и перенапряжением водорода [8].

Целью настоящей работы являлось изучение адсорбции ионов брома и йода на гладкой и платинированной платине из кислых растворов в зависимости от потенциала, времени и температуры. Кроме того, изучались условия десорбции этих ионов с поверхности платины и возможность проникновения их в глубь металла.

Экспериментальная часть

Методика. Для изучения адсорбции ионов брома и йода на платине был применен метод радиоактивных индикаторов, в качестве которых использовались радиоизотопы йода J^{131}_{53} и брома Br^{82}_{35}. Все опыты проводились в растворах $1N$ $H_2SO_4 + 0,01N$ KJ и $1N$ $H_2SO_4 + 0,01$ N KBr следующим образом: в раствор 1 N H_2SO_4, непрерывно перемешиваемый очищенным азотом, погружался электрод, которому путем поляризации задавался определенный потенциал; после достижения постоянного значения потенциала, поддерживаемого во все время опыта, добавлялся раствор KJ или KBr, помеченных соответствующим радиоактивным индикатором, и вновь производились измерения потенциала в течение определенного времени, после которого электрод вынимался и на нем определялась адсорбция. Поляризация производилась в том же объеме раствора с помощью маленького платинового электрода в виде тонкой проволочки, едва доходящей до поверхности раствора, так что адсорбцией на ней можно было пренебречь. Измерения адсорбции производились по изменению активности электрода на торцовом счетчике по мягкому β-излучению индикатора*. Методика подобного рода измерений подробно описана в другой нашей статье [9]. Коэффициент поглощения излучения J-131, необходимый для расчета величины адсорбции для платинированных электродов, был равен ~0,90, для гладких —0,80; для Br-82 соответственно — 0,65 и 0,55.

Определялась адсорбция, которую мы называем общей или суммарной, и необратимая адсорбция, определяемая на электроде после отмывания его водой до значения активности, остающегося постоянным в течение нескольких минут [9].

Величина адсорбции при каждом значении потенциала определялась на чистых (нерадиоактивных) электродах после их предварительной подготовки в стандартных условиях, необходимых для получения воспроизводимых результатов.

В каждом опыте сначала определялась общая, а затем необратимая адсорбция, после чего электрод протравливался в царской водке для полной очистки от активности, которую иным путем не удавалось удалить. В опытах с платинированной платиной после этого производилось платинирование по способу, описанному в работе

* Измерения активности проводились на неподсушенных электродах по причине летучести J_2, образующегося при окислении J^- на воздухе.

]. Количество высаженной платины составляло около 0,05 *г* на электрод. Для определения величины истинной поверхности платинированных электродов перед адсорбционным опытом снималась кривая заряжения в 1 *N* H_2SO_4. Вычисление поверхности роизводилось путем сопоставления длины водородной части полученной кривой кривой для гладкого платинового электрода по работе Эршлера [5], который дал ля этой величины 218 μ C, проводя кривую заряжения до обратимого водородного отенциала. Несмотря на одинаковые во всех опытах условия осаждения платины, садки не могли получаться строго идентичными по своей структуре, что сказалось а адсорбционных свойствах полученной поверхности (часто различающейся по величине) и определяло в большой мере воспроизводимость результатов.

Электроды из гладкой платины имели размер 1,5×2,0 *см* и толщину 0,2 *мм*. После нятия радиоактивности в царской водке эти электроды применялись 1—2 раза, после его заменялись новыми по причине значительного изменения величины поверхности, оторое мы не могли учитывать. Перед адсорбционным опытом гладкие электроды одготавливались по методу, обеспечивающему активацию поверхности по отношению реакции ионизации водорода [6]. Для этого электрод прокаливался и подвергался опеременной катодной и анодной поляризации в 1 *N* H_2SO_4. Для вычисления поверхости брался коэффициент шероховатости 1,5.

После проведения адсорбционных опытов с платинированной платиной в ряде лучаев также снимались кривые заряжения для характеристики изменений величины состояния поверхности. Все потенциалы даны против нормального водородного элекрода.

Опытные данные. Зависимость величины адсорбции от потенциала изображена на рис. 1 для случая адсорбции йода на платинированной платине. Значения адсорбции на этом рисунке представляют собою средние величины общей адсорбции, установившиеся на 30 мин.*. Для необратимой адсорбции кривые имеют такую же форму. Каждая точка кривой рис. 1 получена при потенциале, поддерживаемом поляризацией анодным током, так как при адсорбции йода потенциал в течение первых 30—40 мин. сначала быстро, а затем более медленно изменяется в отрицательную сторону. Эти изменения могут за первые 10 мин. достигать 200—400 mV и происходящие за это время изменения адсорбированного количества практически не могут быть отнесены к определенному значению потенциала, если его не поддерживать поляризацией.

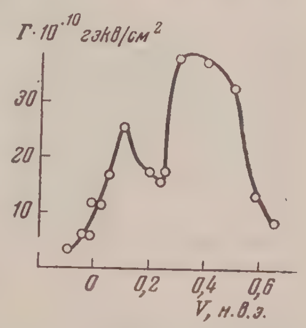


Рис. 1. Зависимость адсорбции йода на платинированной платине от потенциала

Аналогичная зависимость адсорбции от потенциала наблюдалась и для ионов брома.

Максимальная величина адсорбции йода на платинированной платине за 30 мин., соответствующая потенциалу 0,4 V, составляет $3{,}7\cdot10^{-9}$ *г-экв/см²*, брома — $0{,}7\cdot10^{-9}$ *г-экв/см²*, для гладкой платины за то же время получена величина адсорбции йода $6{,}5\cdot10^{-7}$ *г-экв/см²*, т. е. почти в 20 раз больше, чем на платинированной при расчете на одинаковую поверхность.

Адсорбция обоих анионов на платине происходит как при положительных, так и при отрицательных потенциалах. Так, для потенциала—0,052 V за 10 мин. получены величины общей адсорбции ионов йода и брома, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Платина	Адсорбция, *г-экв/см²*	
	J^-	Br^-
Платинированная	$2{,}7\cdot10^{-10}$	$1{,}3\cdot10^{-10}$
Гладкая	$4{,}7\cdot10^{-9}$	$2{,}2\cdot10^{-9}$

При других значениях потенциала на гладкой и платинированной платине сохраняются аналогичные соотношения величин адсорбции J^- и Br^-. Увеличение отрицательного потенциала платины способствует снижению величины адсорбции, как это видно из табл. 2 для случая адсорбции брома на гладкой платине.

* В параллельных опытах величина адсорбции иногда различалась в два и более раза.

Таблица 2

Потенциал, V	Адсорбция, г-экв/см² за 1 час	Потенциал, V	Адсорбция, г-экв/см² за 1 час
+0,05	$4,5 \cdot 10^{-8}$	—0,10	$2,0 \cdot 10^{-8}$
—0,02	$2,4 \cdot 10^{-8}$	—0,16	$1,6 \cdot 10^{-8}$

Приведенные выше значения адсорбции не являются предельными так как адсорбция ионов йода и брома нарастает во времени при всех значениях потенциала гладкой и платинированной платины, что для случая ионов йода на платинированной платине показано на рис. 2.

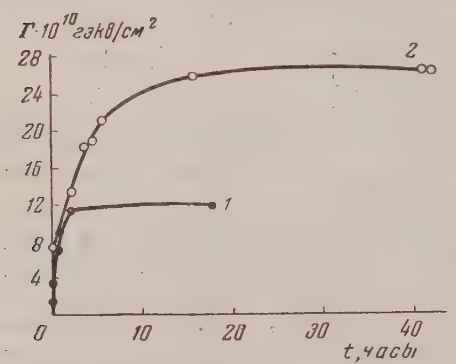
Таблица 3

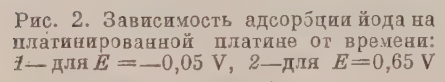
Адсорбция на гладкой Pt, г-экв/см² за 1 час при $E = -0,05$ V

Ион	20°	50°	90°
Br^-	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$0,9 \cdot 10^{-8}$	$0,6 \cdot 10^{-8}$
J^-	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$

Возрастание общей адсорбции во времени происходит за счет увеличения необратимой части адсорбции, которая уже через несколько часов практически совпадает по величине с общей адсорбцией. При повышении температуры адсорбция брома и йода уменьшается, что видно из табл. 3.

Скорость и время десорбции адсорбированных на платине ионов брома и йода различны. Так, например, десорбция ионов брома в воде при 20°с платинированной платины происходит за 1 час на 50—65% (после 20-часовой адсорбции их при—0,05 V), а десорбция ионов йода (адсорбированных в этих же условиях в течение одного часа) в воде практически не происходит. Повышение температуры ускоряет десорбцию ионов брома и йода, однако полной десорбции не наблюдается и при этих условиях.




Рис. 2. Зависимость адсорбции йода на платинированной платине от времени: 1 — для $E = -0,05$ V, 2 — для $E = 0,65$ V

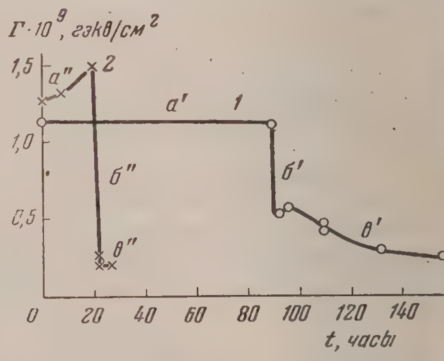


Рис. 3. Десорбция йода с платинированной платины: 1 (а' — в воде, б' и в' — в 1 N H_2SO_4 при $E = -0,05$ V), 2 (а'' — в воде, б'' и в'' — в 1 N H_2SO_4 при $E = -0,16$ V)

Значительно легче она происходит в растворах серной кислоты, особенно при сильной катодной поляризации платины. На рис. 3 представлены результаты по десорбции йода с платинированной платины. Кривая *1* соответствует десорбции с электрода, на котором в течение часа происходила адсорбция ионов йода при потенциале 0,02 V, кривая *2* — после адсорбции в течение 5 час.

Сопоставление этих результатов показывает, что скорость десорбции йода с платинированной платины в чистой серной кислоте при увеличении отрицательного потенциала на 210 mV возрастает почти в 30 раз,

днако полной десорбции йода не достигается и в этих условиях. Десорбия йода и брома с гладкой платины происходит легче, чем с платинированной. Так, для случая Br^-, адсорбированного в одинаковых условиях при потенциале —0,05 V, 20 час., 20°) на гладкой и платинированной плаине при отмывании в воде в течение трех часов в первом случае десорбиуется около 90%, а во втором — лишь 60—65% от адсорбированного оличества. Для случая йода в сравнимых условиях с гладкой платины есорбируется в 2—2,5 раза большее количество, чем с платинированной. Десорбцию йода и брома с гладкой платины удается во многих случаях овести практически до конца.

Увеличение времени адсорбции всегда приводит к более прочной связи ионов брома и йода с поверхностью электрода. В тех случаях, когда после адсорбционного опыта отмытый от активного раствора электрод остается в воде, на воздухе или в серной кислоте, не содержащей ионов йода и брома, наблюдается увеличение активности электрода со временем. Если после этого произвести возможно более полную десорбцию йода или брома с поверхности платины и вновь оставить ее в тех же условиях, то вторично можно наблюдать увеличение радиоактивности электрода. Такое увеличение количества ионов брома или йода на поверхности в условиях, когда дополнительной адсорбции произойти не может, можно наблюдать на одном и том же электроде несколько раз после десорбции *.

Увеличение радиоактивности отмытых платиновых электродов во времени наблюдалось после адсорбции Br^- и J^- при различных потенциалах, но величина этого эффекта зависит от потенциала адсорбции. В случае адсорбции Br^- или J^- при потенциалах, соответствующих отрицательному заряду неокисленной платины, эффект увеличения радиоактивности меньше, чем в случае адсорбции этих ионов при потенциалах, соответствующих положительному заряду. Для гладкой платины во всех случаях этот эффект значительно больше, чем для платинированной. Так, для платинированной платины, отмытой водой после адсорбции J^- при потенциале —0,05 V, наблюдалось увеличение радиоактивности лишь на несколько (2—3) процентов. В этих же условиях для гладкой платины эффект составлял 30%.

Величина эффекта увеличения радиоактивности отмытых электродов зависит также от условий десорбции ионов J^- или Br^-. При слабой десорбции, достигаемой, например, отмыванием адсорбированных J^- или Br^- водой, эффект последующего увеличения радиоактивности меньше, чем после более эффективной десорбции, достигаемой, например, сильной катодной поляризацией электродов в H_2SO_4.

После адсорбции при потенциалах, соответствующих окислению J^- до J_2, эффект увеличения радиоактивности отмытых электродов значительно больше, чем после адсорбции ионов J^-. В этих случаях наблюдающееся увеличение активности в основном определяется выходом изнутри электрода молекулярного йода, так как при его десорбции наблюдается пожелтение раствора. Платиновые электроды, длительно находившиеся в контакте с растворами брома или йода, даже после отмывания их (в пределах точности измерений активности), оказываются через некоторое время в значительной степени «отравленными». Это проявляется в понижении адсорбционной активности по отношению к ионам брома или йода и искажении кривых заряжения.

Обсуждение результатов

Полученные результаты показывают ярко выраженную зависимость адсорбции ионов брома и йода от потенциала платинового электрода (рис. 1). Кривая рис. 1 по своей форме совершенно аналогична кривой, полученной нами ранее для анионов серной кислоты [10], с той разницей, что

* Такой же эффект наблюдался нами для серной кислоты [10].

для йода минимум в области потенциалов 0,1—0,2 V выражен более резк Это различие может быть связано с тем, что в случае серной кислот адсорбция изучалась по изменению активности раствора при непрерывно изменении потенциала платины, что в некоторой мере сглаживает форм кривой адсорбции благодаря накоплению на электроде необратимо адсор бирующихся ионов.

Как известно, в присутствии поверхностно-активных ионов йода брома нулевая точка на платине, так же как и на ртути, сдвигается в отри цательную сторону. В работе А. И. Шлыгина, А. Н. Фрумкина и В. И Медведовского [4] было показано, что при адсорбции на платине анионо серной кислоты нулевая точка лежит при потенциале 0,11 V, а анионо брома при — 0,02 V, т. е. на 0,13 V отрицательнее. Для анионов йода та ких данных нет, но можно полагать, что сдвиг нулевой точки в присутстви йода еще больше. В связи с этим трудно оценить заряд поверхности пла тины в области отрицательных потенциалов, достигаемых в наших опытах Наименьшее значение адсорбции ионов йода и брома при этих потенциа лах может быть связано не только с наличием отрицательного заряда по верхности, но, кроме того, и с влиянием адсорбированных атомов водорода

Адсорбционная кривая резко поднимается до потенциала 0,1 V, что может соответствовать адсорбции йода на положительно заряженной платине. В интервале потенциалов 0,1—0,2 V имеется минимум адсорбции анионов. Этот минимум трудно объяснить однозначно, так как в этой области потенциалов при наличии положительного заряда поверхности можно было ожидать суммирования электростатических специфических сил адсорбции, результатом которого было бы возрастание ее. Возможно, что найденную на опыте кривую из-за неоднородности поверхности следует рассматривать как результат наложения двух кривых, соответствующих различным положениям точки нулевого заряда. Не исключена также возможность адсорбции кислорода на отдельных участках поверхности, способствующая десорбции анионов.

При дальнейшем росте положительного потенциала наблюдается вновь возрастание адсорбции на положительно заряженной платине до начала окисления ее, когда адсорбирующийся кислород вытесняет анионы, а при потенциалах выше 0,6 V и атомы йода.

Увеличение необратимости адсорбции во времени можно объяснить упрочнением связи анионов с поверхностью платины, которое выражено сильнее для йода, чем для брома. Такое упрочнение связи наблюдалось на платине при адсорбции кислорода [11], а также на железе [12], кадмии, таллии и свинце [13] при адсорбции галоидов. В наших опытах это упрочнение может быть связано в значительной степени с проникновением адсорбированных частиц в платину на такую глубину, что полное отмывание их делается практически невозможным. На значительное проникновение в глубь металла указывает длительное увеличение адсорбции во времени при установившемся значении потенциала. Непосредственно такое проникновение доказывается опытами по увеличению активности отмытых электродов во времени. Это увеличение является мерой обратной диффузии радиоактивных частиц брома или йода из глубины металла, где происходило частичное поглощение их излучения, к поверхности и зависит от их количества в поверхностном слое. Наблюдаемый эффект увеличения обратной диффузии при более эффективной десорбции адсорбированных частиц безусловно связан с нарушением адсорбционного равновесия между внешней и внутренней поверхностями металла. Возникающий при десорбции адсорбированных частиц с внешней поверхности градиент концентрации обеспечивает более быструю подачу десорбирующихся с внутренней поверхности частиц к внешней поверхности по порам, микротрещинам и межкристаллитным зонам металла. Для выяснения механизма проникновения частиц в глубь металла существенна зависимость величины обратной диффузии от потенциала адсорбции. Такая зависимость была нами установлена

для случая адсорбции анионов серной кислоты. Для случая адсорбции анионов йода и брома эта зависимость специально не изучалась, однако по имеющимся опытным данным видно, что она и в этих случаях имеет место. Существование ее в случае брома и йода подтверждается также тем, что для необратимой адсорбции, в которую входит в значительной мере адсорбция на внутренней поверхности, наблюдается такая же зависимость от потенциала, как и для общей адсорбции. Из существования такой зависимости следует, что суммарный эффект поглощения определяется адсорбцией из раствора на внутренней поверхности, которая остается недоступной при измерении по методу кривых заряжения, а не вхождением атомов брома или йода в решетку платины, так как в последнем случае следовало бы ожидать иной зависимости адсорбции от потенциала, чем в случае адсорбции из раствора. Однако окончательное суждение по этому вопросу будет возможным только после исследования зависимости адсорбции от потенциала после длительного времени адсорбции.

Адсорбированное на внутренней поверхности количество частиц йода или брома точно нельзя подсчитать по величине обратной диффузии по ряду причин: во-первых, часть выходящих изнутри ионов может одновременно десорбироваться в раствор и, таким образом, не участвовать в измеряемой активности электрода; во-вторых, в любой момент измерения радиоактивности счетчиком фиксируется излучение не только с внешней поверхности, но и частично изнутри, с различных глубин электрода, так как применяемые индикаторы йода и брома обладают и жестким β- и γ-излучением, которое частично регистрируется торцовым счетчиком. Даже при наличии только мягкого β-излучения такой расчет был бы неточен, так как во внимание может приниматься лишь значение максимальной энергии излучения без учета всего спектра. Последнее обстоятельство делает невозможным и точное количественное определение глубины, на которую проникают бром и йод в платину.

Уход адсорбированных частиц в глубь платины ранее наблюдался для случая кислорода, поглощающегося в количествах, соответствующих сотням или десяткам монослоев и очень медленно диффундирующего изнутри [14].

Наблюдаемое в наших опытах уменьшение вычисленной величины адсорбции йода и брома при возрастании температуры, несколько неожиданное, учитывая, что адсорбционное равновесие в наших опытах не достигалось, мы объясняем тем, что непрерывный уход адсорбированных частиц в глубь металла происходит со скоростью, иногда превышающей возрастание адсорбции с температурой. Это заключение подтверждается результатами отдельных опытов, в которых наблюдались максимумы или минимумы на кривых зависимости адсорбции от температуры. Возрастание десорбции с температурой зависит, очевидно, от ослабления связи адсорбированных частиц йода и брома с поверхностью, а также от увеличения скорости выхода их из глубины металла к поверхности при росте температуры.

Обнаруженное в наших опытах большое различие величины адсорбции анионов брома и йода на платинированной и гладкой платине можно приписать лишь различным адсорбционным свойствам гладкой и платинированной платины. Мы полагаем, что главную роль здесь играет различие в структуре. Платинированная платина, очевидно, имеет более правильную кристаллическую решетку, чем гладкая. Нарушения в решетке гладкой платины, а также возможность наличия микротрещин и пор, получающихся на ее поверхности при технологической обработке, могут обуславливать ее повышенную адсорбционную способность. Это подтверждается тем фактом, что обратная диффузия сорбированных ионов брома и йода на гладкой платине больше, чем на платинированной.

Необходимо отметить, что к такому же выводу о различии в поверхностных свойствах гладкой и платинированной платины привело исследо-

вание образования окисных слоев при анодной поляризации платины [14]. Большие различия в величине адсорбции анионов йода и брома на гладкой и платинированной платине подчеркивают неоднократно отмечавшуюся в литературе зависимость адсорбции различных частиц от предыстории адсорбента и заставляют относиться весьма критически к абсолютным значениям адсорбции на металлах. Наблюдаемые нами изменения адсорбционных свойств платины после многократно повторявшихся опытов адсорбции и десорбции анионов брома и йода еще более подтверждают это положение.

Наличие значительного проникновения брома и йода в глубь металла не позволяет однозначно сопоставлять наблюдаемые значения адсорбции с величиной поверхности электрода. Рассчитанные величины адсорбции йода в случае платинированного электрода примерно в два раза, а в случае гладкого — в десятки раз превышают то, которое может уместиться в пределах монослоя, однако явление это, вероятно, может быть объяснено тем, что внутренняя поверхность, игравшая существенную роль в адсорбционных опытах, не учитывалась при снятии кривых заряжения. Найденные значения адсорбции в случае платинированной платины в несколько раз превышают величины, измеренные А. Д. Обручевой [15]. Нужно, однако, иметь в виду, что адсорбция в опытах Обручевой определялась по десорбированному количеству, причем полнота десорбции контролировалась формой кривых заряжения.

Из наших опытов следует, однако, что и при полной очистке поверхности в глубине металла могут оставаться значительные количества брома и йода, которые регистрируются счетчиком, но не определяются электрохимическими методами. Кроме того, в указанных опытах, в которых ставилась задача определения адсорбционных потенциалов, потенциал электрода смещался во время процесса адсорбции и конечные его значения были значительно более отрицательными, чем те, при которых измерялись максимальные адсорбционные эффекты в наших опытах.

Выводы

1. Методом меченых атомов изучена адсорбция ионов йода и брома на гладкой и платинированной платине в зависимости от потенциала, времени и температуры.

2. Установлено, что адсорбция анионов брома и йода зависит от потенциала платинового электрода, увеличиваясь с ростом положительного и уменьшаясь с ростом отрицательного заряда поверхности.

3. Величина адсорбции ионов брома и йода возрастает во времени и падает с ростом температуры.

4. Адсорбция ионов брома и йода на платине в большой мере необратима, причем степень необратимости увеличивается со временем и уменьшается с температурой.

5. Прямыми опытами доказано значительное проникновение ионов брома и йода в глубь металла с адсорбцией их на внутренней поверхности.

6. Величина адсорбции ионов брома и йода на гладких платиновых электродах в десятки раз больше, чем на платинированных в расчете на $см^2$ измеряемой истинной поверхности, что объяснено различием в их структуре.

Академия наук СССР
Институт электрохимии
Москва

Поступила
18. IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский и Ф. Чистяков, Ж. физ. химии, **13**, 1105, 1939; З. А. Иофа, Ж. физ. химии, **19**, 117, 1945; З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, **18**, 168, 1944; Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Тр. совещания по электрохимии, стр. 378, Изд-во АН СССР, М., 1953; В. В. Лосев, ДАН СССР, **88**, 1953.
2. И. А. Багоцкая, Ж. физ. химии, **26**, 659, 1952; В. С. Багоцкий, Ж. физ. химии, **26**, 659, 1952; В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова, Тр. совещания по электрохимии, стр. 68, Изд-во АН СССР, М., 1953.
3. Т. В. Калиш и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, **28**, 474, 1954.
4. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta physicochimica URSS, **3**, 791, 1935; А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин и В. И. Медведовский, Acta physicochimica URSS, **4**, 911, 1936; А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, сер. хим., 773, 1936; Э. А. Айказян и А. И. Федорова, ДАН СССР, **86**, 1137, 1952; Wicke, B. Weblus, Z. El., **56**, 169, 1952.
5. Б. В. Эршлер, Acta physicochimica URSS, **7**, 327, 1937.
6. А. Н. Фрумкин и Э. А. Айказян, ДАН СССР, **100**, 315, 1955.
7. З. А. Иофа и Г. В. Рождественская, ДАН СССР, **41**, 1159, 1953.
8. Л. А. Медведева и Я. М. Колотыркин, Ж. физ. химии, **31**, 1957.
9. Н. А. Балашова и Н. С. Меркулова, Сборник по новым методам физико-химического исследования, М., 1957.
10. Н. А. Балашова, ДАН СССР, **103**, 639, 1955.
11. В. И. Нестерова и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, **26**, 1178, 1952.
12. Э. Аязян, ДАН СССР, **100**, 473, 1955.
13. Я. М. Колотыркин и Н. Я. Бунэ, Ж. физ. химии, **21**, 581, 1947; Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Ж. физ. химии, **25**, 1355, 1951.
14. Т. В. Калиш и Р. Х. Бурштейн, ДАН СССР, **88**, 863, 1953; Б. В. Эршлер, Г. В. Деборин и А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, отд. хим. наук, **5**, 1065, 1937; А. Д. Обручева, Ж. физ. химии, **26**, 1952.
15. А. Д. Обручева, Ж. физ. химии, **32**, 2155, 1958.

ADSORPTION OF BROMINE AND IODINE IONS ON PLATINUM

N. A. Balashova

Summary

The adsorption of bromine and iodine ions on smooth and platinized platinum from acid solutions in relation to the potential, time and temperature has been studied by a radio tracer method. The adsorption of both ions depends upon the potential in correspondence with the charge on the platinum surface, but the amount of ions adsorbed is in all cases above that necessary for the building up of the electrical double layer calculated per cm^2 of true surface as measured by the charging curve method.

The adsorption of bromine and iodine ions and the degree of its irreversibility manifest a protracted increase with time and decrease with the temperature.

The iodine and bromine ions have been found to penetrate considerably into the platinum, becoming adsorbed on the inner surface. The penetration into the bulk of the metal is the major reason for the large adsorption values per unit measured surface, for increase of the adsorption with time, fall with temperature and for the observed irreversibility behavior of the adsorption.

The phenomena are more strongly manifest with the smooth platinum, which is explained by the presence of rougher defects in the metal than in the case of platinized platinum.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

К ИССЛЕДОВАНИЮ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ ЦИРКОНИЙ—БОР

II. ОБ ОБРАЗОВАНИИ ФАЗЫ, ОТВЕЧАЮЩЕЙ СОСТАВУ ZrB_2

В. А. Эпельбаум и М. А. Гуревич

Соединения циркония с бором начали изучаться еще в начале нашего столетия. Тукер и Муди [1] считали, что они синтезировали борид циркония состава Zr_3B Ведекинд [2], применяя цирконий 97,5%-ной частоты, полученный восстановление его окислов металлическим кальцием, и аморфный бор доводил предварительн спрессованную смесь заданного состава, близкого к Zr_3B_4, до расплавления в усо вершенствованной ими электродуговой печи. Однако, является ли идентичным полу ченный им борид бориду, полученному Тукер и Муди, Ведекинд не смог установить считая, что у указанных авторов конечный продукт загрязнен соединениями алюми ния, так как Тукер и Муди получили исходный цирконий методом алюмотермии. Эндр [3] получил борид циркония состава Zr_3B_4 электролизом расплавленных солей ра личных составов, содержащих окись циркония и борный ангидрид при 990—1050°С Мойерс [4] выделил борид циркония при совместном разложении на накаленной нит хлорида циркония и трибромида бора.

Количественный химический анализ не производился. Рентгенографический ана лиз показал, что образуется фаза, четко отличающаяся от циркония и бора, н решить вопрос, какую формулу приписать этой боридной фазе — ZrB или ZrB_2 — оказалось для него невозможным.

Мак-Кенна [5], восстанавливая совместно окись циркония и борный ангидри углеродом при 2000°С, приписал полученному им конечному продукту формулу ZrB_2 Рентгеновский анализ показал, что этот борид имеет гексагональную решетку с пе риодами идентичности $a = 3{,}15$ Å; $c = 3{,}53$ Å; $c/a = 1{,}12 \pm 0{,}02$.

Нортон, Блюменталь и Зиндебанд [6] нашли, что синтезированный ими анало гичным методом борид содержит 80,0% Zr и 18,9 B и поэтому соответствует формул ZrB_2; решетка, гексагональная с периодами идентичности $a = 3{,}170$ Å; $c = 3{,}533$ Å $c/a = 1{,}114$.

Кисслинг [7, 8], применяя в качестве исходного материала цирконий и бор ~99%-ной чистоты, проводил нагрев исходных смесей заданных составов в высокоча стотной и графитовой вакуумных печах. Он пришел к выводу, что в системе цирко ний — бор образуется лишь одна боридная фаза, отвечающая составу ZrB_2; решетка гексагональная с периодами идентичности $a = 3{,}169$ Å; $c = 3{,}530$ Å; $c/a = 1{,}11$, структура типа AlB_2.

Брюер, Саузер, Темплтон и Даубин [9] синтезировали бориды циркония из элементов при 1600°С. Ими также была обнаружена только одна боридная фаза циркония — ZrB_2.

Киффер, Бенесовски и Хонак [10] получали бориды циркония путем взаимодействия металлического циркония с карбидом бора и окисью бора при 2000°С. Бориду, полученному этим способом, они приписали формулу ZrB_2. Осуществление этого процесса в вакууме, судя по работе Г. А. Меерсона и Г. В. Самсонова [11], обеспечивает получение продукта с минимальным содержанием примесей.

Пост и Глазер [12] нашли, что наряду с известной фазой ZrB_2 образуется кубическая фаза ZrB, а также еще одна фаза ZrB_{12} [13]. Глазер и Пост [14] считают, таким образом, что в системе цирконий — бор образуются, помимо твердого раствора бора в цирконии, следующие фазы: фаза ZrB, имеющая кубическую гранецентрированную решетку типа NaCl с периодом идентичности $a = 4{,}65 \pm 0{,}03$ Å; фаза ZrB_2 с примитивной гексагональной решеткой с периодами идентичности $a = 3{,}170 \pm 0{,}003$ Å, $c = 3{,}533 \pm 0{,}003$ Å; $c/a = 1{,}114$ и фаза ZrB_{12}, решетка гранецентрированная с периодом идентичности $a = 7{,}408 \pm 0{,}002$ Å; причем только фаза ZrB_2 обнаруживает, по мнению авторов, хорошую термическую и химическую стабильность. Следует подчеркнуть, что описанные ими кубические фазы ZrB и ZrB_2, несмотря на применение авторами специальной методики (нагрев со скоростью 2000°С в минуту, кратковременная выдержка и закалка), не были выделены в чистом виде.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Синтез проводился главным образом из простых веществ — циркония ,6%-ной чистоты (Zr 99,6%; Fe, 0,07 %; Ca 17%; Cl 0,001%) и бора чистоты 99,3—99,5%.

Вопросу получения гомогенных препаратов уделялось большое внимание. Опытным путем (повторные нагревы при разных температурах, химический и рентгеновский анализы) было установлено, что для получения гомогенных препаратов оптимальными условиями спекания оказались следующие: температура 1900—2100° С, выдержка 2—3 часа. Синтез проводился в печи с вольфрамовым нагревателем в атмосфере очищенного от кислорода и влаги аргона или при вакууме (10^{-3} *мм* рт. ст.). Тщательно перемешанная шихта заданного состава спрессовывалась под давлением 500 *кг/см*^{2} в штабики диаметром около 10 *мм*, высотою до 30 *мм*, которые помещались в специально изготовленные из бора тигли с крышками. Тигли с исследуемым веществом (штабиками) помещались на специальных вертикальных подвесках из вольфрамовой проволоки в центре нагревателя печи. Температура замерялась оптическим пирометром «Рибо» с поглощающим клином с ценой деления на барабане 5—7° С.

По указанной методике были синтезированы препараты состава от $ZrB_{0,02}$ до $ZrB_{2,68}$. Рентгеновский фазовый анализ исходных материалов и конечных продуктов синтеза, а также химический анализ на цирконий и общий бор, осуществлялись по описанной нами в [15] методике. Методов определения свободного бора в боридах циркония в литературе не приведено. Для определения возможного содержания не связанного с цирконием бора была проведена серия исследований с целью выяснения характера взаимодействия борида циркония и бора с серной, азотной, соляной и плавиковой кислотами, хромовой смесью и пергидролем при различных концентрациях на холоду и при нагреве. При этом установлено, что рекристаллизованный бор черного цвета (99,5% B) химически стоек по отношению к серной, соляной и фтористоводородной кислотам при всех концентрациях. Азотная кислота и пергидроль реагирует с бором даже на холоду. Борид циркония (фаза ZrB_2) также стоек против серной и соляной кислот, но, в отличие от бора, реагирует более энергично с фтористоводородной кислотой. В связи с этим выбор селективно действующего химического реагента с целью определения свободного бора является весьма трудной задачей. Наиболее подходящим реагентом для нашего случая оказалась смесь, состоящая из 70% по объему 30%-ного раствора пергидроля и 3 % по объему 5%-ного раствора азотной кислоты.

При нагреве до 60—80° С в течение 20—30 мин. скорость растворения в ней бора примерно в 25 раз выше, чем борида циркония. Ориентировочное содержание свободного бора в препаратах определялось по разности между общим содержанием бора до обработки и содержанием бора, доведенного до постоянного значения после двух-трехкратных обработок препаратов указанной выше смесью пергидроля и азотной кислоты.

Однако точность определения свободного бора этим путем невелика, поскольку по истечении небольшого времени, по-видимому, вследствие образования окисных пленок, скорость растворения становится практически равной как для бора, так и для боридной фазы ZrB_2. Это было обнаружено на специально приготовленных механических смесях борида циркония с 3—6% B. Точность определения свободного бора примерно 50% от его содержания. Пользуясь этим способом, было проведено определение свободного бора в образцах № 24, 25 и 26 (табл. 1).

Результаты рентгеновского фазового и химического анализов и определения плотности полученных препаратов приведены в табл. 1*, репродукции некоторых рентгенограмм.

* В проведении анализа принимали участие М. И. Старостина и И. А. Прянишникова, за что авторы выражают им благодарность.

Таблица 1

Результаты химического и рентгеновского фазового анализов и определения плотности препаратов, полученных при взаимодействии циркония с бором в атмосфере очищенного аргона при 1900—2100°C

№ пп.	Суммарный состав образцов	Вес.% Zr	Вес.% общий B	Вес.% Zr + B	Плотность пикнометрическая	Фазовый состав по рентгеновским данным	Периоды идентичн. α-фазы циркония и фазы ZrB_2 в kX		
1	Zr	99,85	—		↓6,50	Zr	3,225	5,130	α-Фаза циркония (5,130–5,181)
2	" $ZrB_{0,019}$ "	99,6	0,23	99,83	6,48	α-Фаза Zr + фаза ZrB_2 (следы)	3,244	5,165	
3	" $ZrB_{0,03}$ "		0,356		6,47	α-Фаза Zr + фаза ZrB_2	3,246	5,181	
4	" $ZrB_{0,05}$* "	—	—	—	—	То же	3,246	5,181	
5	" $ZrB_{0,068}$ "	98,8	0,8	99,60	6,43	" "	3,246	5,181	
6	" $ZrB_{0,24}$ "	96,25	2,75	99,50	6,38	" "	3,246	5,181	
7	" $ZrB_{0,66}$ "	92,5	7,2	99,7	6,36	" "	$3,161_8$	$3,521_9$	
8	" $ZrB_{0,80}$* "	—	—	—	6,28	" "	$3,161_9$	$3,521_4$	
9	" $ZrB_{0,91}$ "	90,4	9,77	100,17	6,12	" "	$3,161_9$	$3,521_4$	
10	" $ZrB_{1,04}$ "	88,9	11,0	99,9	6,04	Фаза ZrB_2 + α-фаза Zr	$3,162_7$	$3,523_0$	
11	" $ZrB_{1,2}$* "	—	—	—	—	То же	$3,162_5$	$3,523_0$	
12	" $ZrB_{1,40}$ "	85,3	14,2	99,5	5,87	" "	$3,162_5$	$3,523_0$	
13	" $ZrB_{1,43}$ "	85,05	14,45	9,5	5,88	" "	$3,163_2$	$3,522_7$	
14	" $ZrB_{1,43}$* "	—	—	—	—	" "	$3,163_2$	$3,522_7$	

15	„$ZrB_{1,45}$"* „	—	—	—	—	„ „	3,162$_8$	3,522$_9$
16	„$ZrB_{1,53}$ „	83,9	15,2	99,1	5,82	„ „	3,162$_0$	3,521$_9$
17	„$ZrB_{1,55}$ * „	—	—	—	—	„ „	3,162$_7$	3,522$_4$
18	„$ZrB_{1,66}$ „	83,1	16,4	99,5	5,64	„ „	3,162$_7$	3,522$_4$
19	„$ZrB_{1,69}$ * „	—	—	—	—	Фаза ZrB_2 + α-фаза (следы)	3,162$_7$	3,522$_4$
20	„$ZrB_{2,05}$ „	80,35	19,5	99,85	5,69***	Фаза ZrB_2	3,162$_5$	3,523$_0$
21	„$ZrB_{2,04}$ * „	—	—	—	5,67	То же	3,162$_5$	3,523$_0$
22	„$ZrB_{2,07}$ „	80,6	19,75	100,35	5,69	„ „	3,162$_7$	3,522$_4$
23	„$ZrB_{2,18}$ „	79,3	20,55	99,85	5,66	„ „	3,162$_5$	3,523$_0$
24	„$ZrB_{2,34}$ „	77,7	21,6	99,3	5,53	„ „	3,162$_7$	3,522$_6$
25	„$ZrB_{2,17)}$ ** „ „$ZrB_{2,44}$ „	77,45	22,4	99,85	5,41	„ „	3,162$_6$	3,523$_0$
26	„$ZrB_{2,18}$ ** „ „$ZrB_{2,68}$ „ „$ZrB_{2,70}$ ** „	75,55	24,3	99,85	5,38	„ „	3,162$_4$	3,522$_3$

Среднее значение периодов в идентичности гексагональной решетки фазы ZrB_2: $a = 3,162_5 \pm 0,0003$ kX, $c = 3,522_5 \pm 0,0003$ kX, $c/a = 113_8$.

* Заданный состав.
** С вычетом ориентировочно оцененного содержания свободного бора.
***Рентгеновская плотность 6,14.

Из данных, приведенных в этой таблице, следует:

1. В наших условиях синтеза (нагрев до 1900—2100° С, 2—3 час без закалки) при взаимодействии элементарного циркония и бора пр составах от $ZrB_{0,02}$ до $ZrB_{2,68}$ образуются:

а) α-фаза, представляющая собой твердый раствор до 2 ат.% бор в гексагональном α-цирконии, причем периоды индентичности решетк увеличиваются от $a = 3{,}225$ kX, $c = 5{,}130$ kX, $c/a = 1{,}590$ до $a =$ $= 3{,}246$ kX, $c = 5{,}181$ kX, $c/a = 1{,}596$ [15];

б) фаза ZrB_2, также имеющая гексагональную решетку.

2. Образование фазы ZrB_2 имеет место уже при составе $ZrB_{0,02-0,0}$ причем примерно до состава $ZrB_{1,7}$ она, постепенно усиливаясь, суще ствует наряду с α-фазой циркония, а от состава $ZrB_{1,7}$ до состав $ZrB_{2,68}$ фаза ZrB_2 существует без видимых примесей других боридны фаз циркония (на рентгенограммах видны только линии фазы ZrB_2).

3. Периоды идентичности решетки фазы ZrB_2 остаются постоянными в указанных в [15] пределах точности измерения ($\pm 0{,}001$ kX для единич ного измерения) во всех исследованных препаратах и равны $a = 3{,}162_5 \pm$ $\pm 0{,}0003$ kX, $c = 3{,}522_5 \pm 0{,}0003$ kX, $c/a = 1{,}113_8$ (средние значения, опре деленные по данным рентгенографического анализа 20 препаратов). Сле дует отметить, что рентгеноанализ проводился на различной аппаратур независимо несколькими сотрудниками, что делает эти измерения вполн достоверными и исключает возможность какой-либо систематической ошибки.

Таблица 2

Расчет типовой рентгенограммы фазы ZrB_2; фильтрованное Cu-излучение, камера типа РКУ-86

№ линий	Интенсивность	ϑ°	$\sin^2 \vartheta$ экспер.	(*hkl*)	$\sin^2 \vartheta$ вычислен.
1	о. сл.	12°35′	0,04746	001	0,04764
2	ср.	16°16′	0,07691	100	0,07879
3	с.	20°44′	0,12533	101	0,12640
4	сл. (ср. сл.)	25°55′	0,19102	002	0,19054
5	ср.	29°11′	0,23776	110	0,23636
6	ср.	31°17′	0,26964	102	0,26932
7	ср.	32°12′	0,28396	111	0,28400
8	ср. сл.	34°8′	0,31486	200	0,31514
9	ср.	37°6′	0,36386	201	0,36277
10	ср.	40°47′	0,42667	112,003	0,42690; 0,42872
11	ср. с.	45°25′	0,50727	103,202	0,50750; 0,50568
12	ср. сл.	48°0′	0,55227	210	0,55150
13	ср. с.	50°43′	0,59911	211	0,59913
14	ср. сл.	54°43′	0,66636	113	0,66508
15	сл.	57°26′	0,71026	300	0,70908
16 $K\alpha_1^*$	с. (ср. с.)	59°29′	0,74215	203	0,74386
17 $K\alpha_1^*$	ср. сл.	60°23′	0,75577	301,004	0,75672; 0,76218
18 $K\alpha_1^*$	ср. с.	66°25′	0,83994	104	0,84095
19 $K\alpha_1^*$	ср. с. (с.)	71°32′	0,89967	302	0,89962
20 $K\alpha_1^*$	ср. с. (ср.)	76°26′	0,94498	220	0,94544
21 $K\alpha_1^*$	о. с.	81°54′	0,98014	213	0,98022
22 $K\alpha_1^*$	с.	85°11′	0,99295	221	0,99308

$a_{(213)(221)} = 3{,}162_3$ kX, $c_{(213)(221)} = 3{,}522_0$ kX, $c/a = 1{,}114$

* Линии $K\alpha_2$ не промерялись.

Таблица 3

Расчет рентгенограммы образца $ZrB_{2,68}$ (легкая фракция после отмучивания в йодистом метилене). Фильтрованное Cu-излучение, камера типа РКУ-86

№ линий	Интенсивность	$\sin^2\vartheta$	(hkl) фазы ZrB_2	Линии других фаз
	ср. с. (с. разм. «аморфн. кольцо»)	$\sim$0,00960		B
2	ср. с. (разм. «аморф. кольцо»)	$\sim$0,01749		B
3	То же	$\sim$0,02602		B
4	о. сл.	$\sim$0,03187		B, ZrB_{12}
5	Следы	$\sim$0,03828		B
6	»	$\sim$0,04275		B, ZrB_{12}
7	ср. (ср. сл.)	0,04808	001	
8	Следы	$\sim$0,05703		B
9	о. о. сл.	0,06468		B
0	с (о. с.)	0,07124	100	
1	о. о. сл. (следы)	0,08548		B, ZrB_{12}
2	сл.	0,10368		B
13	сл.	0,11905		B, ZrB_{12}
14	о. с. (о. о. с.)	0,12649	101	ZrB_{12}
15	Следы	$\approx$0,14236		B
16	»	$\approx$0,15477		B
17	»	$\approx$0,17417		B, ZrB_{12}
18	ср.	0,19194	002	
19	о. о. сл.	0,20587		B, ZrB_{12}
20	о. о. сл.	0,21824		ZrB_{12}
21	ср. (ср. с.)	0,23627	110	
22	Следы	$\approx$0,49798		B
23	о. сл. (о. о. сл.)	0,26014		B, ZrB_{12}
24	ср. (ср. с)	0,27042	102	
25	ср. (ср. с)	0,28422	111	
26	о. о. сл.	0,29451		B, ZrB_{12}
27	Следы	$\sim$0,30517		B
28	ср.	0,31620	200	
29	о. о. сл.	0,33211		B
30	с. (ср. с.)	0,3 190	201	
31	о. сл. (о. о. сл.)	0,37735		B, ZrB_{12}
32	о. сл. (о. о. сл.)	0,38866		B, ZrB_{12}
33	Следы	0,39803		
34	о. о. сл.	0,41374		
35	с.	0,42753	112,003	ZrB_{12}
36	Следы (о. о. сл.)	0,44976		B
37	То же	0,46367		ZrB_{12}
38	»	$\approx$0,47529		ZrB_{12}
39	»	0,48691		
40	с. (о. с.)	0,50599	103,202	ZrB_{12}
41	Следы	0,51367		ZrB_{12}
42	ср. с.	0,5511	210	ZrB_{12}
43	о. с.	0,59940	211	ZrB_{12}
44	сл.	0,63727		ZrB_{12}
45	ср.	0,66525	113	
46	ср.	0,71394	300	
47	Следы	0,72337		ZrB_{12}
48	»	0,73371		ZrB_{12}
49	о. с.	0,74520	203	
50	ср. α_1	0,75577	302,004	ZrB_{12}
51	о. сл. (сл.) α_1	0,77694		B
52	о. сл. (о. о. сл.)	0,80068		B
53	о. о. сл.	0,81285		ZrB_{12}
54	ср. α_1	0,83972	104	
55	о. сл. (о. о. сл.)	0,87370		
56	о. с. α_1	0,89914	302	ZrB_{12}
57	Следы	0,90722		B, ZrB_{12}
58	»	0,91321		B
59	о. о. сл.	0,92768		
60	ср. (ср. с.) α_1	0,44498	220	ZrB_{12}
61	ср. α_2	0,95016	220	
62	о. о. с. α_1	0,98006	213	ZrB_{12}
63	с. α_2	0,98[illegible]22	213	
64	с. α_1	0,99289	221	

Типовая рентгенограмма фазы ZrB_2 приведена на рисунке, а ее расчет и индицирование — в табл. 2.

Неизменность значений периодов идентичности фазы ZrB_2 в пределах точности наших измерений, как нам кажется, имеет принципиальное значение, поскольку, как известно, в фазах переменного состава (карбиды, нитриды и др.), как правило, имеет место изменение периодов идентичности решетки с изменением состава. Например, при изменении содержания углерода от 7,5% $C_{связ}$ до 10,5% $C_{связ}$ в фазе ZrC период решетки меняется от $a = 4{,}673$ Å до $a = 4{,}689$ Å, [16], а вообще в этой работе показаны колебания периода от $a = 4{,}545$ Å до $a = 4{,}689$ Å. Исходя из неизменности в пределах $\pm 0{,}001$ kX значений периодов идентичности фазы ZrB_2, в весьма широком диапазоне составов от «$ZrB_{0,02-0,03}$» до «$ZrB_{2,68}$», можно предположить, что эта фаза имеет постоянный состав, или он колеблется в весьма узких пределах. Механизм образования фазы ZrB_2, вероятно, выглядит следующим образом: при наличии в массе циркония после его насыщения бором до 2 ат. %, т. е. (после образования твердого раствора бора в цир-

конии) небольших количеств бора, например, начиная с $ZrB_{0,02-0,03}$ микрообъемах, в которых содержание бора соответствует атомному соотношению B : Zr = 2 : 1, образуется соединение ZrB_2— фаза ZrB_2. По мере увеличения содержания бора количество микрообъемов с указанным со отношением бора к цирконию увеличивается, и , следовательно, увеличивается количество фазы ZrB_2, что на рентгенограммах проявляется в виде усиления интенсивности линий этой фазы и ослабления линий α-фазы циркония. Наконец, линии α-фазы циркония исчезают и на рентгенограммах остаются лишь линии фазы ZrB_2. При содержании бора сверх состава отвечающего соединению ZrB_2, избыток его должен находиться в свободном состоянии и выявляться химическим или другими способами. К сожалению, рентгеновским методом в присутствии ZrB_2 свободный бор может выявиться лишь при весьма большом его избытке (ввиду низкой рассеивающей способности и низкой симметрии бора). Наши опыты на механических смесях фазы ZrB_2 + B показали, что при добавлении к фазе ZrB_2 до 6% B последний еще надежно не обнаруживается на рентгенограммах.

С этой точки зрения представляет интерес приведенная на рисунке рентгенограмма (а в табл. 3 ее расчет), снятая с легкой фракции после отмучивания раздробленного образца состава $ZrB_{2,68}$ в йодистом метилене. В этом случае наряду с линиями фазы ZrB_2 имеется значительное количество очень слабых и следы линий других фаз. Сопоставление этой рентгенограммы с рентгенограммой обогащенного (прокаленного) при 2000° С в вакууме кристаллического бора (см. рентгенограмму на рисунке; расчет рентгенограммы кристаллического бора мы не приводим, поскольку он имеется в литературе) показывает, что эти линии совпадают с линиями бора, а также с линиями фазы ZrB_{12} при сопоставлении с данными [13, 14], однако при этом большинство линий фазы ZrB_{12} совпадает с линиями фазы ZrB_2 и B. Поэтому наличие в этом образце фазы ZrB_{12} является менее достоверным, чем наличие бора. Хотя метод отмучивания и позволил установить весьма важный для нас факт наличия свободного бора в образце с большим его избытком сверх состава ZrB_2, но он не может быть применен для количественных определений. Количественное химическое определение свободного бора также пока не дает надежных данных.

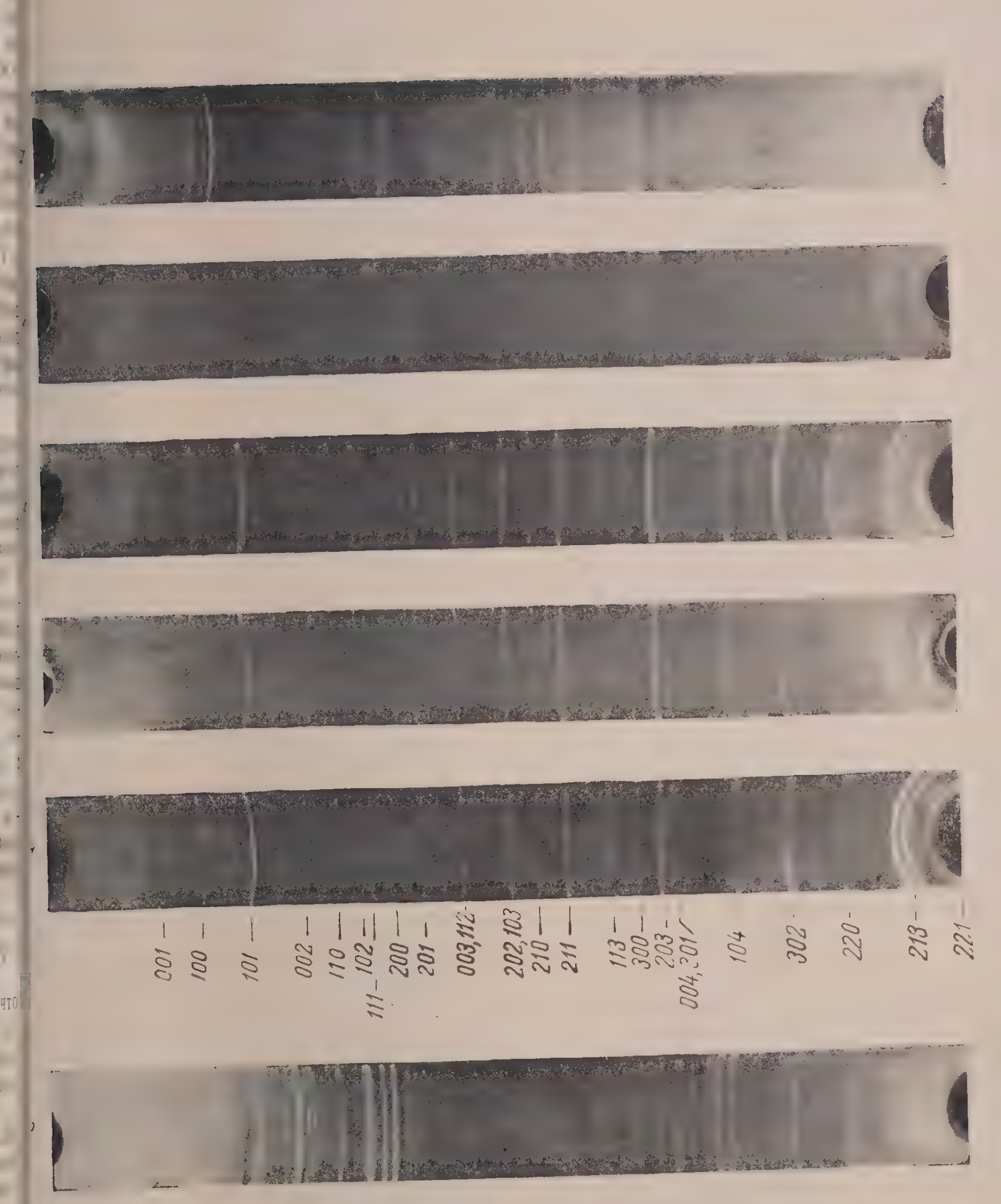
Указанные обстоятельства не дают нам возможности однозначно установить, является ли исследуемая фаза ZrB_2 фазой постоянного или переменного состава.

Некоторое основание в пользу указанного выше предположения, что эта фаза, по-видимому, является фазой с весьма узкой областью гомогенности, помимо неизменности периодов идентичности решетки, может дать анализ данных по определению пикнометрических плотностей образцов, приведенных в табл. 1.

Как видно, начиная от исходного циркония, с плотностью $\sigma_p = 6,50$ (рентгеновская плотность $\sigma_X = 6,51$), и до состава «$ZrB_{2,68}$», с плотностью $\sigma_p = 5,38$, имеет место непрерывное ее уменьшение. На самом же деле, если бы бор входил в решетку фазы ZrB_2, образуя твердый раствор, то при неизменности периодов идентичности (а следовательно, и сохранении постоянного объема) плотность образцов, начиная от состава ZrB_2 (при составе, близком ZrB_2, а именно $ZrB_{2,05}$, $\sigma_p = 5,69$, а σ_X — 6,14 — образец 20), до состава $ZrB_{2,68}$ должна была бы соответственно увеличиваться.

Наличие не вошедшего в решетку фазы ZrB_2 свободного бора подтверждается также, как мы уже указывали выше, рентгеновским анализом образцов, обогащенных бором, отмучиванием в йодистом метилене.

Авторы выражают благодарность проф. Б. Ф. Ормонту за обсуждение настоящей работы.



а — α-Zr, гексагональная решетка, $a = 3{,}225$ *kX*, $c = 5{,}130$ *kX*; *б* — α-фаза Zr, гексагональная решетка, $a = 3{,}246$ *kX*, $c = 5{,}181$ *kX* + фаза ZrB_2, гексагональная решетка, $a = 3{,}162$ *kX*, $c = 3{,}522$ *kX*, *в* — фаза ZrB_2, гексагональная решетка, $a = 3{,}163$ *kX*, $c = 3{,}522$ *kX* + α-фаза Zr (о. о. сл.), *г* — фаза ZrB_2, гексагональная решетка, $a = 3{,}162$ *kX*, $c = 3{,}522$ *kX*, *д* — фаза ZrB_2, гексагональная решетка, $a = 3{,}162$ *kX*, $c = 3{,}522$ *kX* + кристаллический бор, *е* — кристаллический бор

Выводы

Химическим и рентгенографическим методами исследовалось обра-зание фазы ZrB_2 из элементов в большом интервале составов. Прове-ю прецизионное определение периодов идентичности решетки. Оха-ктеризована плотность препаратов в зависимости от их суммарного тава.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
23. IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

S. A. Tucker a. H. R. Moody, J. Chem. Soc., London, 81, 14, 1902.
E. Wedekind, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 46, 1198, 1913.
J. L. Andrieux, Ann. Chim. Phys., 12, 423, 1929.
K. Moiers, Z. anorg. allg. Chem, 198, 243, 1931.
Ph. M. Mckenna, Ind. Eng. Chem., 28, 767, 1936.
Y. Norton. H. Blumental, S. Sindeband, J. of Metals, 185, 749, 1949.
R. Kiessling, Acta Chem. Scand., 3, 90, 1949.
R. Kiessling, Acta Chem. Scand., 4, 209, 1950.
L Brewer, D. L. Sawzer, D. H. Templeton a. C. H. Dauben, J. Amer. Ceram. Soc., 34/6, 173, 1951.
R. Kieffer, F. Benesovsky u. E. R. Honak, Zs. anorg. allg. Chem., 268, 191, 1952.
Т. А. Меерсон и Г. В. Самсонов, Ж. прикл. химии, 27, 1115, 1954.
B. Post a. F. Glaser, J. Chem. Phys., 20, 1050, 1952.
B. Post a. F. Glaser, J. of Metals, 4, 631, 1952.
F. Glaser u. B. Post, J. of Metals Transactions AZME, p. 1117, September, 1953.
В. А. Эпельбаум и М. А. Гуревич, Ж. физ. химии, 31, 708, 1957.
Я. С. Уманский, Карбиды твердых сплавов, Металлургиздат, стр. 34, 1947.

STUDY OF THE PHASE DIAGRAM OF THE SYSTEM ZIRCONIUM — BORON

V. A. Epelbaum **and** ***M. A. Gurevich***

Summary

The formation of the phase ZrB_2 in the region of the compositions Zr—$ZrB_{2,68}$ has een investigated by chemical and X-ray techniques. Zirconium 99.6% pure and boron 99.3—99.6% pure were used as initial materials. The synthesis was carried out at 1900—2100° C in an argon atmosphere and in vacuum.

The following has been established:

1. The formation of the phase ZrB_2 takes place already at small boron contents, corresponding approximately to the composition $ZrB_{0.02-0.03}$

2. Over the entire composition range the periodicity of the hexagonal lattice of the ZrB_2 phase remains practically unchanged, within the limits of precision of the measurements ($\pm$ 0.001 kX), and is equal to $a = 3.162_5 \pm 0.0003$ kX, $c = 3.522_5 \pm 0.0003$ kX, $c/a = 1.113_8$.

3. The phase ZrB_2 evidently has a narrow region of homogeneity.

О ПРИЧИНЕ АНТИКОРРОЗИОННОГО ДЕЙСТВИЯ НИТРИТА НАТРИ НА ЖЕЛЕЗО

Н. А. Шишаков

Для защиты железных и стальных деталей от коррозии широко пр меняется их обработка раствором нитрита натрия в воде. При этом выс шивание производится без предварительной промывки водой, так ка иначе происходило бы удаление защитного слоя. Для выяснения причи этого защитного действия было, по предложению проф. И. Л. Розенфел да, проведено электронографическое исследование такой защищенно поверхности шлифованного железа. Чтобы получить сведения о строени слоев, находящихся между самим металлом и излишними кристаллам нитрита на поверхности, последние счищались лезвием бритвы, но с т ким расчетом, чтобы не пострадал смежный с металлом слой.

Как и следовало ожидать, такой шлиф дает электронограмму, свид тельствующую о беспорядочном расположении кристаллов нитрита. О нако эта беспорядочность несовершенная, на что указывает наличие н скольких сравнительно коротких (40—50°) дуг, что позволяет определит и ось текстуры. Для характеристики электронограммы приводится табл 1, содержащая следующие данные: I — визуально оцененные интенси ности отражений; r — радиусы полуколец и дуг; ρ — наблюденный уго

Таблица 1

Результат обработки электронограммы от нитрита натрия на железном шлифе после легкой счистки кристаллов лезвием бритвы. Расстояние объект—фотопластинка 250 *мм*; длина волны 0,050Å

I	r	ρ, °C	d	hkl	c	a	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	$d_{теор}$	$\rho_{теор}$, °C
14	4,2		2,98	101		5,35	0,168	3,01	32
14	6,2		2,02	121		5,47	0,248	2,03	56
2	7,0	0	1,79	002	3,58		0,280	1,79	0
2	7,2	60	1,72	310		5,44	0,292	1,74	90
0,4	7,6		1,64	112		5,72	0,305	1,64	24
				301		5,53			63
2	8,2		1,52	202		5,72	0,329	1,51	32
1	8,9	30	1,40	321		5,48	0,357	1,41	64
2	9,5		1,32	222		5,74	0,379	1,32	42
2	10,2	45	1,23	312		5,48	0,407	1,25	44
2	10,7	0	1,17	103	3,59		0,427	1,17	11
7	11,6		1,08	123		5,62	0,463	1,08	
1	12,1		1,03	332		5,34	0,485	1,05	
2	13,3		0,94	233		5,48	0,532	0,94	
2	15,3		0,82	433		5,63	0,610	0,81	
1	17,2		0,73	334		5,34	0,685	0,74	
			Среднее		3,58	5,52			

Примечание. В третьем столбце углы ρ для некоторых линий не указаны п той причине, что линии сплошные. По той же причине для последних пяти лини эти углы не вычислены.

между линией симметрии электронограммы и радиусом-вектором от следа неотклоненного луча к середине короткой дуги; $d = L\lambda/r$ — межплоскостные расстояния; hkl — индексы отражений, найденные в предположении, что решетка тетрагональная; a и c — константы тетрагональной решетки; $\frac{\sin \vartheta}{\lambda} = \frac{1}{2d}$ — величина, которая требуется для дальнейших вычислений; $d_{теор}$ — межплоскостные расстояния, вычисленные по квадратичной формуле для тетрагональной решетки при $a = b = 5{,}52$ и $c = 3{,}58$; $\rho_{теор}$ — упомянутые выше углы, но вычисленные в предположении, что нормально к поверхности металла кристаллы располагаются осью (001).

Найденные константы решетки оказываются в пределах ошибок опыта совпадающими с известными константами ромбической решетки нитрита натрия:

$$a = 5{,}56;\ b = 5{,}38;\ c = 3{,}55\,\text{Å}.$$

Наблюденные интенсивности также в основном совпадают с известными из литературы для ромбической решетки (табл. 2), причем отсутствие на

Таблица 2

Отражения, свойственные ромбической решетке нитрита натрия

Теоретически возможные		Известные из литературы		Теоретически возможные		Известные из литературы	
hkl	*d*	*I*	*d*	*hkl*	*d*	*I*	*d*
110	3,867			321	1,40	1	1,40
101	2,992			400,231	1,39	4	1,39
011	2,963	100	2,97	040	1,34	2	1,34
200	2,78	40	2,78	222,141	1,31	2	1,31
211	2,02	40	2,02	330	1,29	1	1,29
121	2,00	23	2,00	411	1,26	1	1,26
220	1,93	11	1,93	312	1,25		
002	1,78	12	1,78	132,420,141	1,23	4	1,23
310	1,75			240	1,21	1	1,21
130	1,70	8	1,70	013,103	1,16	1	1,16
301	1,64	3	1,64	510	1,09		
112	1,61			123,213,501	1,07	1	1,07
031	1,60			150	1,06		
202	1,50	5	1,50	332	1,043	1	1,048
022	1,48			051	1,030	1	1,030
				422	1,015	1	1,015

опыте известных линий 2,78, 1,93, 1,29 и 1,21, которым соответствуют индексы отражений 200, 220, 330 и 240, является вполне естественным в силу упомянутой ориентировки.

Из этого исследования можно заключить, что основной особенностью нитритного слоя, прилежащего к поверхности металла, является стремление его кристаллов располагаться плоскостями (001) параллельно подслою. Возникает поэтому вопрос — не является ли эта ориентировка вынужденной и обусловленной существованием какой-то ориентировки в самом подслое?

Структуру плоскостей (001) кристаллов нитрита можно себе представить из рассмотрения рис. 1. Согласно литературным данным [1], угол O — N — O = 132° повернут в направлении плоскостей (110) решетки. Расстояние N — O равно 1,13 Å.

Для проверки этих данных о структуре была вычислена кривая радиального распределения по найденным экспериментальным данным при

помощи известного уравнения

$$D(r) = \Sigma J s^2 \frac{\sin sr}{sr},$$

где $s = 4\pi r \frac{\sin \vartheta}{\lambda}$. Кривая представлена на рис. 2. Найденные таким образом межатомные расстояния 1,25; 2,5; 3,3; 3,7 и 4,5 привели к заключению, что расстояние N — O в действительности несколько больше указанной в литературе величины 1,13А. По оптическим и электронографическим данным [2] расстояние N — O в группе NO_2 также составляет 1,21Å. Но в таком случае расстояние между кислородными атомами смежных групп NO_2 было бы 5,52—2,22=3,3Å, т. е. несколько меньше величины, приведенной в литературе.

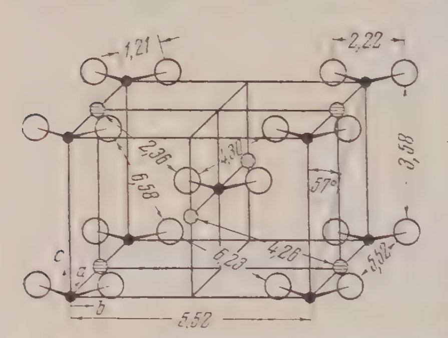


Рис. 1. Межатомные расстояния в структуре нитрита натрия, найденные в предположении, что расстояние N — O равно 1,21 Å. Большие белые кружочки — атомы кислорода, малые серые — атомы натрия; черные точки — атомы азота

Составить себе представление о структуре подслоя можно следующим образом. Как известно, поверхность железа всегда покрыта окисной пленкой толщиной 15—20 Å. Однако эта пленка оказывается недостаточной защитой против воды. Было показано [3], что железо, погруженное в воду, заметным образом быстро начинает переходить в раствор, причем выкристаллизовывающиеся из раствора ромбические кристаллы γ-FeOOH располагаются своими большими гранями (010) параллельно поверхности подслоя. Было показано также [4], что предварительной стадией образования таких ромбических кристаллов является образование гексагональных кристаллов брусптового типа с константами решетки $a = 3,33$ Å и $c = 4,88$ Å в случае гидроокиси железа и $a = 3,08$ и $c = 4,70$

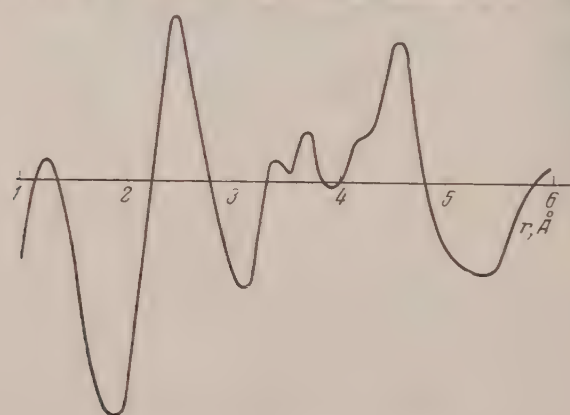


Рис. 2. Кривая радиального распределения, полученная по данным табл. 1

в случае изоморфной гидроокиси алюминия, причем гексагональные чешуйки располагаются своими плоскостями (001) параллельно поверхности подслоя.

Поэтому поверхностные слои на железе после высыхания раствора нитрита натрия следует представлять себе накладывающимися друг на друга следующим образом. 1. Кристаллы $NaNO_2$ дезориентированные. 2. Кри-

сталлы $NaNO_2$ ориентированные. 3. Кристаллы FeOOH гексагональные, ориентированные. 4. Кристаллы γ-FeOOH ромбические, ориентированные. 5. Кристаллы окиси Fe_3O_4 дезориентированные. 6. Кристаллы железа дезориентированные.

Таким образом, причиной ориентировки второго слоя можно считать влияние третьего слоя. Можно предположить, что этому влиянию благоприятствует сходство в некоторых размерах обеих структур.

На рис. 3 представлена их совместная проекция на плоскость, параллельную поверхности шлифа. В первый момент после достижения пересыщения раствора на поверхности образца несомненно должна находиться гексагональная сетка из ионов $O^{=}$, соединенных водородными связями, или ионов OH^{-}, но при наличии нитрита натрия наступает и его кристаллизация. Первая ее стадия может состоять в продолжении застройки гексагональной структуры, например, как указано на рис. 3. Один из двух атомов кислорода группы NO_2 вполне может попасть в лунку между указанными тремя анионами, хотя другой атом группы должен оказаться при этом в менее выгодном положении. Аналогичные положения могут занять и другие группы.

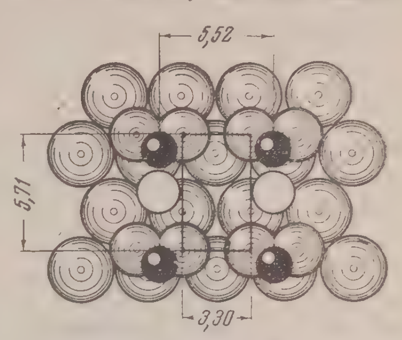


Рис. 3. Соотношения между размерами и ориентировками кристаллов нитрита натрия и подслоем гидроокиси железа. Большие кружки снизу — ионы гидроксила, средние кружки над ними — атомы кислорода в нитрите, черные кружки — атомы азота и малые белые кружки — атомы натрия

Тогда оказывается, что расстояние между такими плотно упакованными анионами гидроокиси (равное 3.33 Å) совпадает с расстоянием O — O в смежных группах NO_2 в структуре нитрита, которое должно быть равно 3 30 Å. С другой стороны, расстояние между такими рядами должно быть $3{,}30\sqrt{3} = 5{,}72$ Å, что всего на 4% отличается от константы решетки нитрита, найденной здесь на опыте. Если в свободное место между двумя группами NO_2 поместить еще и ион натрия, то и будем иметь зародыш почти настоящего кристалла нитрита натрия, от которого и пойдет дальнейшая кристаллизация с найденной ориентировкой.

Конечно, эта схема далека от совершенства. Еще сложнее она выглядела бы при принятии в расчет адсорбированной воды между слоями *2* и *3*. Но характер ориентировки сильно измениться не мог бы, так как размеры молекулы воды примерно таковы же, как и у упоминавшихся анионов, и так как ее адсорбция несомненно должна была бы иметь такой же упорядоченный характер.

Таким образом, для понимания антикоррозионного действия нитрита натрия следует исходить из закона плотнейших упаковок и из признания существования многослойных образований.

Выводы

Защитная пленка на поверхности железа, возникающая в результате действия нитрита натрия, не является простой. Лишь самый верхний ее слой может состоять из дезориентированных кристаллов нитрита. В более глубоком слое кристаллы имеют тенденцию к ориентировке, генетически связанной с ориентировкой еще более глубоко расположенных кристаллов гидроокиси железа. Защитное действие вероятно и связано с таким переходным характером строения всей пленки.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
24. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Strukturbericht, 65, 377, 1935; Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, ГТТИ, М.—Л., стр. 769, 1950.
2. А. Ф. Уэлс, Строение неорганических веществ, Изд. ИИЛ, М., стр. 467, 1950; М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, стр. 134, 198, 1955.
3. Н. А. Шишаков, Ж. физ. химии, 22, 953, 1948.
4. Н. А. Шишаков, Ж. физ. химии, 26, 106, 1952.

THE CAUSE OF THE ANTICORROSION EFFECT OF SODIUM NITRATE ON IRON

N. A. Shishakov

Summary

Electron diffraction studies have shown that sodium nitrate crystals have a tendency to orient with their (001) axis normal to the surface. According to previous data similar orientation capacity is possessed by iron hydroxide on the metal. It is believed that the orientation of the lower layer affects the orientation of the upper adjacent layer. The entire protective sheath is evidently of a multilayer nature, the structure changing with the depth.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 10

ИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ СИСТЕМ, СОСТАВЛЕННЫХ ИЗ ДВУХ ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

О. А. Осипов и М. А. Панина

В работе одного из нас [1] была дана формула, связывающая диэлектрическую проницаемость чистой полярной жидкости с ее дипольным моментом:

$$\frac{4}{3}\pi N\frac{\mu^2}{3kT}=\frac{M}{d}\left[\frac{(\varepsilon-1)(\varepsilon+2)}{8\varepsilon}-\frac{(n^2-1)(n^2+2)}{8n^2}\right], \qquad (1)$$

где M/d — молярный объем, ε и n — диэлектрическая проницаемость и показатель преломления чистой полярной жидкости.

Применимость предложенной формулы для вычисления дипольного момента полярной жидкости по ее диэлектрической проницаемости проиллюстрирована на большом числе органических веществ [1]. Формула (1) может быть также использована для определения дипольного момента полярного вещества в полярном растворителе. В этом случае она примет следующий вид:

$$\frac{4}{3}\pi N\frac{\mu_1 x_1+\mu_2(1-x_1)}{3kT}=P^{\text{ор}}_{\text{р—р}}=$$

$$=\left[\frac{M_1x_1+M_2(1-x_1)}{d_{1,2}}\right]\left[\frac{(\varepsilon-1)(\varepsilon+2)}{8\varepsilon}-\frac{(n^2-1)(n^2+2)}{8n^2}\right], \qquad (2)$$

где ε, n и $d_{1,2}$ — соответственно, диэлектрическая проницаемость, показатель преломления и плотность раствора, M_1 и M_2 — молекулярные веса растворенного вещества и растворителя, x_1 — мольные доли растворителя, $P^{\text{ор}}_{\text{р—р}}$ — ориентационная поляризация раствора, являющаяся суммарной величиной ориентационных поляризаций, составляющих систему компонентов. Знание ее дает возможность вычислить ориентационную поляризацию растворенного полярного вещества в полярном растворителе:

$$P_2^{\text{ор}}=\frac{P^{\text{ор}}_{\text{р—р}}-P_1^{\text{ор}}x_1}{1-x_1}, \qquad (3)$$

где $P_1^{\text{ор}}$ — ориентационная поляризация полярного растворителя, вычисленная по формуле (1).

Формула (2) применима только в тех случаях, когда компоненты в системе не вступают между собой в химическое взаимодействие с образованием молекулярных соединений. Это обстоятельство дает возможность использовать формулу (2) для выявления комплексообразования в системах, состоящих из полярных компонентов.

Настоящая работа посвящена экспериментальному подтверждению применимости формулы (2) к двойным системам, состоящим из полярных компонентов.

Экспериментальная часть

Методика определения диэлектрической проницаемости, плотности и показателя преломления была описана нами раньше [2—4]. Здесь лишь отметим, что в зависимости от величины диэлектрической проницаемости применяемые жидкостные конденсаторы имели емкость по воздуху 14,679, 7,580 и 3,924 μμF.

При приготовлении растворов и при наполнении жидкостного конденсатора и пикнометра принимались все меры предосторожности от проникновения влаги.

Методика очистки большинства исследованных веществ также был описана нами раньше [2—4], здесь приведем только значения температу кипения, плотностей и показателей преломления очищенных продукто (табл. 1).

Таблица 1

Вещество	t кип, °C	d_4^{20}	n_D^{20}
Бензол	80,0— 80,2	0,8789	1,5013
Хинолин	236,8—237,0	1,0933	1,6274
Пиридин	115,3—115,5	0,8921	1,5089
Нитробензол	210,0—210,8	1,2027	1,5525
Метилбензоат	198,6—199	1,0858	1,5155
Хлорбензол	131,9—132,0	1,1063	1,5248
Метилэтилкетон	79,4— 79,6	0,8051	1,3793
Диэтиловый эфир	34,1— 34,2	0,7133	1,3527
Бромбензол	156,0—156,2	1,4948	1,5607
Диметиланилин	193,2—193,7	0,9565	1,5577

Обсуждение результатов

В табл. 2—5 приведены результаты измерений диэлектрической проницаемости ε, плотности d, показателя преломления n_D, а также значения ориентационных поляризаций раствора $P_{р-р}^{ор}$, растворенного полярного вещества $P_2^{ор}$ и дипольного момента, вычисленных по формулам (2) и (3). В качестве полярных растворителей взяты диэтиловый эфир и метилбензоат, в которых определяются дипольные моменты нитробензола и метилэтилкетона.

Таблица 2

Метилэтилкетон в метилбензоате

$c_{CH_3COC_2H_5}$, мол. доли	ε_{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	$P_{р-р}^{ор}$	$P_2^{ор}$	$\mu_{выч}$
0,000	6,483	1,0858	1,5155	74,33	—	1,89
0,0191	6,601	1,0836	1,5145	75,90	157,0	2,76
0,0269	6,642	1,0823	1,5135	76,61	159,1	2,78
0,0362	6,705	1,0805	1,5125	77,25	155,5	2,74

Таблица 3

Нитробензол в метилбензоате

$c_{C_6H_5NO_2}$, мол. доли	ε_{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	$P_{р-р}^{ор}$	$P_2^{ор}$	$\mu_{выч}$
0,0211	6,822	1,0901	1,5160	79,45	317,1	3,92
0,0243	6,893	1,0907	1,5164	80,50	328,4	3,99
0,0401	7,151	1,0915	1,5171	84,42	325,5	3,97

Из приведенных данных видно, что средние значения дипольного момента нитробензола в диэтиловом эфире и в метилбензоате, соответственно равные $4{,}06 \pm 0{,}03$ и $3{,}96 + 0{,}04$ D, очень мало отличаются от момента

...го в бензоле (3,98 D), в четыреххлористом углероде (3,99 D) и гексане (4,08 D) [5—7].

Дипольный момент метилэтилкетона в диэтиловом эфире (2,75 ± 0,03 D) и в метилбензоате (2,76 ± 0,02 D) практически совпадает с величиной

Таблица 4

Метилэтилкетон в диэтиловом эфире

$c_{CH_3COC_2H_5}$ мол. доли	ε_{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	$P^{op}_{р-р}$	P^{op}_2	$\mu_{выч}$
0,000	4,415	0,7152	1,3556	41,61		
0,0196	4,608	0,7211	1,3561	43,95	161,6	2,77
0,0246	4,646	0,7217	1,3563	44,43	156,4	2,72
0,0291	4,687	0,7222	1,3563	44,98	157,3	2,73
0,0358	4,756	0,7227	1,3566	45,87	160,9	2,76
0,0557	4,950	0,7238	1,3570	48,35	162,9	2,78

Таблица 5

Нитробензол в диэтиловом эфире

$c_{C_6H_5NO_2}$, мол. доли	ε_{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	$P^{op}_{р-р}$	P^{op}_2	$\mu_{выч}$
0,0757	6,082	0,7560	1,3678	63,19	338,4	4,05
0,0553	5,597	0,7442	1,3637	57,38	343,2	4,07
0,0353	5,158	0,7346	1,3597	51,56	344,0	4,07
0,0234	4,861	0,7264	1,3573	47,79	345,0	4,08
0,0189	4,758	0,7247	1,3564	46,22	336,0	4,03

момента (2,76 D), найденной в бездипольных растворителях [8—9]. В табл. 6—8 помещены результаты определения дипольных моментов хинолина, пиридина в диметиланилине и хлорбензола в бромбензоле.

Таблица 6

Пиридин в диметиланилине

$c_{C_5H_5N}$, мол. доли	ε_{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	$P^{op}_{р-р}$	P^{op}_2	$\mu_{выч}$
0,000	5,001	0,9565	1,5577	47,7	—	1,52
0,0514	5,205	0,9568	1,5554	50,78	107,3	2,28
0,1007	5,434	0,9574	1,5540	53,22	107,0	2,26
0,1318	5,576	0,9582	1,5531	54,74	101,0	2,21
0,1507	5,668	0,9584	1,5524	55,80	101,5	2,23
0,2019	5,887	0,9588	1,5509	58,23	100,0	2,20

Таблица 7

Хинолин в диметиланилине

$c_{C_9H_7N}$, мол. доли	ε_{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	$P^{op}_{р-р}$	P^{op}_2	$\mu_{выч}$
0,0512	5,159	0,9629	1,5611	50,30	98,63	2,18
0,1003	5,328	0,9722	1,5648	52,20	92,60	2,13
0,1297	5,424	0,9738	1,5664	53,59	93,15	2,12
0,1501	5,502	0,9768	1,5681	54,50	93,10	2,12
0,1994	5,650	0,9830	1,5708	56,84	93,58	2,13

Среднее значение дипольного момента пиридина в диметиланилине (2,24 ± 0,04 D), найденное по формуле (2), очень близко к моменту его в

бензоле (2,25 D) [10]. Такую же картину мы наблюдаем и для хинолин. Дипольный момент его в диметиланилине равен $2{,}13 \pm 0{,}05\ D$, а в неполярных растворителях — 2,15 D [11].

Дипольный момент хлорбензола в бромбензоле $1{,}56 \pm 0{,}02\ D$ практически совпадает с его моментом в бензоле (1,55—1,56 D) [6, 12].

Таблица 8

Хлорбензол в бромбензоле

$c_{C_6H_5Cl}$, мол. доли	ε_{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	$P^{op}_{р-р}$	P^{op}_2	$\mu_{выч}$
0,000	5,506	1,4960	1,5604	46,36	—	1,50
0,0489	5,520	1,4781	1,5584	46,54	48,80	1,54
0,1014	5,548	1,4603	1,5571	46,88	51,47	1,58
0,1489	5,561	1,4421	1,5548	46,98	50,46	1,56
0,2013	5,580	1,4236	1,5528	47,28	50,87	1,57

Анализ результатов, приведенных в табл. 2—8, свидетельствует о том, что данная нами формула применима для определения дипольного момента полярного вещества в полярном растворителе.

Однако, как мы отмечали выше, формула (2) не может быть использована для определения дипольного момента растворенного вещества, если оно вступает во взаимодействие с растворителем с образованием молекулярных соединений определенного состава.

В подтверждение сказанного приведем результаты исследования систем: хлороформ — диэтиловый эфир, анилин — хинолин, уксусная кислота — диоксан и анилин — диэтиловый эфир.

Таблица 9

Хлороформ — эфир

$c_{(C_2H_5)_2O}$, мол. %	ε_{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	P^{op}_{1-2}	$\mu_{ср}$	ΔP	$\Delta\mu$
0,00	4,942	1,4892	1,4457	34,07	1,28	—	—
20,00	5,919	1,3220	1,4280	47,40	1,51	12,02	0,21
40,00	6,280	1,1602	1,4091	54,30	1,62	17,60	0,29
50,00	6,187	1,0830	1,4030	54,90	1,63	17,54	0,29
60,00	5,940	1,0056	1,3930	54,14	1,62	16,12	0,27
80,00	5,211	0,8628	1,3745	47,51	1,52	8,18	0,14
100,00	4,344	0,7153	1,3515	40,65	1,40	—	—

Таблица 10

Анилин — хинолин

$c_{C_9H_7N}$, мол. %	ε_{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	P^{op}_{1-2}	$\mu_{ср}$	ΔP	$\Delta\mu$
0,00	7,20	1,0215	1,5865	59,00	1,68	—	—
20,00	8,42	1,0393	1,5997	77,31	1,93	9,55	0,14
40,00	9,18	1,0670	1,6092	89,99	2,09	12,47	0,19
60,00	9,64	1,0727	1,6171	101,29	2,21	16,01	0,21
80,00	9,57	1,0837	1,6254	105,09	2,26	11,05	0,15
100,00	9,12	1,0931	1,6273	102,80	2,20	—	—

В табл. 9—12 представлены величины диэлектрических проницаемостей, плотностей, показателей преломления, поляризаций и средних дипольных моментов для указанных выше четырех систем. В последних двух графах (табл. 9—12) даются отклонения экспериментальных величин поляризаций и средних дипольных моментов от аддитивности.

Из приведенных данных (табл. 9—12) видно, что во всех системах величины отклонений поляризаций и средних дипольных моментов положительны и лежат в пределах 10—30%.

Из этих данных также видно, что максимальные отклонения приходятся на область концентраций, близких к эквимолярному соотношению компонентов. Это дает нам право считать, что в указанных системах компоненты вступают в химическое взаимодействие с образованием термически диссоциированных молекулярных соединений.

Таблица 11

Уксусная кислота — диоксан

$c_{C_4H_8O_2}$, мол. %	ε_{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	P_{1-2}^{op}	μ_{cp}	ΔP	$\Delta\mu$
0,00	6,421	1,0510	1,3730	37,71	1,36	—	—
20,00	5,735	1,0501	1,3865	35,20	1,31	4,53	0,15
40,00	4,925	1,0474	1,3983	30,55	1,22	6,68	0,26
50,00	4,483	1,0450	1,4030	27,29	1,15	6,94	0,28
60,00	4,032	1,0429	1,4073	23,66	1,07	6,78	0,30
80,00	3,002	1,0379	1,4150	13,11	0,80	3,71	0,22
100,00	2,220	1,0339	1,4227	2,98	0,38	—	—

Таблица 12

Анилин — диэтиловый эфир

$c_{C_6H_5NH_2}$, мол. %	ε_{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	P_{1-2}^{op}	μ_{cp}	ΔP	$\Delta\mu$
0,00	4,344	0,7131	1,3515	40,65	1,40	—	—
20,00	5,452	0,7850	1,4041	51,33	1,58	8,01	0,12
40,00	6,280	0,8513	1,4565	57,40	1,67	9,41	0,15
50,00	6,601	0,8808	1,4813	59,10	1,69	9,28	0,15
60,00	6,749	0,9097	1,4989	59,91	1,70	8,25	0,13
80,00	7,062	0,9694	1,5339	60,27	1,71	5,04	0,11
100,00	7,200	1,0215	1,5860	59,00	1,69	—	—

Таким образом, вычисленные по формуле (2) значения ориентационной поляризации и среднего дипольного момента жидких систем, состоящих из полярных компонентов, дают нам возможность констатировать наличие или отсутствие химизма во взаимодействии между компонентами и в ряде случаев судить о составе образовавшегося молекулярного соединения.

Формула (2) применима и к тройным жидким системам, в частности, когда третий компонент является неполярным. Этот вопрос нами исследуется. Кроме указанных выше четырех систем мы исследовали также системы: анилин — пиридин, хлороформ — хинолин, анилин — диоксан, о-толуидин — диоксан, хлороформ — ацетон, хлороформ — диоксан.

Отклонения поляризаций и средних дипольных моментов от аддитивности для всех систем лежат в пределах 10—30%.

Таким образом, формула (2) может представить определенный интерес для целей физико-химического анализа жидких систем.

Мы склонны считать, что повышенные значения поляризаций и средних дипольных моментов по сравнению с аддитивными величинами свидетельствуют о том, что причиной комплексообразования в приведенных системах является не обычное дипольное взаимодействие между молекулами компонентов, а появление новой связи, которая вносит свою долю в общий момент системы [13].

В исследованных нами системах такой связью, вероятно, является межмолекулярная водородная связь, которая осуществляется между ато-

мом водорода, хлороформа, карбоксильной группой уксусной кисло аминогруппой анилина с атомами кислорода и азота диоксана и хиноли

Наличие комплексообразования в изученных нами системах подт ждается исследованиями некоторых физико-химических свойств, в ча ности теплот смешения [14—17].

Представляет интерес выяснить зависимость ориентационной поля зации и дипольного момента, вычисленных по формуле (1), от темпе туры. В табл. 13, 14 представлены результаты этих вычислений для ни

Таблица 13

Никотин

$t°$, С	$\varepsilon_{t°}$	$d_4^{t°}$	$n_D^{t°}$	$P_{ор}$	$\mu_{выч}$
20	8,937	1,0093	1,5275	145,39	2,65
30	8,667	1,0026	1,5219	141,21	2,65
40	8,405	0,9979	1,5170	136,82	2,65
50	8,159	0,9869	1,5118	133,81	2,66
60	7,927	0,9797	1,5069	130,48	2,67
80	7,467	0,9631	1,4970*	123,33	2,64
90	7,265	0,9514	1,4921*	120,67	2,67

* Величины, отмеченные звездочкой, вычислены по температурному коэффициенту.

Таблица 14

Хлорбензол

$t°$, С	$\varepsilon_{t°}$	$d_4^{t°}$	$n_D^{t°}$	$P_{ор}$	$\mu_{выч}$
0,0	6,087	1,1276	1,5354	52,93	1,54
20,0	5,697	1,1064	1,5247	49,23	1,55
30,0	5,552	1,0957	1,5189	47,49	1,54
40,0	5,384	1,0839	1,5138	46,47	1,55
50,0	5,224	1,0737	1,5082	45,10	1,55

тина и хлорбензола. Для никотина мы использовали данные по диэлектри ческой проницаемости при различных температурах, приведенных в работ И. А. Шека и К. Ф. Карлышевой [18]. Значения плотности и показател преломления для никотина измерены нами.

Приведенные данные показывают, что ориентационная поляризация вычисленная по формуле (1), линейно растет в зависимости от $1/T$, гд T — абсолютная температура опыта.

Следовательно, согласно Дебаю [19], дипольный момент может быт вычислен по формуле

$$\mu = 0{,}0127\sqrt{\operatorname{tg}\beta}. \qquad (4$$

Для никотина $\operatorname{tg}\beta = 40\,000$ и дипольный момент $2{,}54\,D$, а для хлорбен зола $\operatorname{tg}\beta = 15\,000$, дипольный момент $1{,}56\ D$.

Дипольный момент никотина, определенный в бензоле, равен 2,62 D [18], а хлорбензола — 1,55—1,56 D. Как видно, значения дипольных мо ментов, вычисленных по формуле (4) для никотина и хлорбензола, мало отличаются от опытных данных.

Следовательно, зная зависимость диэлектрической проницаемости чи стой полярной жидкости от температуры, пользуясь формулой (1), можно определить дипольный момент ее.

Выводы

. Измерены диэлектрические проницаемости растворов нитробензола, илэтилкетона в диэтиловом эфире и в метилбензоате, пиридина и хино- а в диметиланилине и хлорбензола в бромбензоле в широком интер- е концентраций.

2. Показана применимость предложенной нами формулы для определе- дипольного момента полярного вещества в полярном растворителе.

3. Рассмотрена применимость нашей формулы для двойных систем с ическим взаимодействием между компонентами.

4. На примерах никотина и хлорбензола показано, что ориентацион- поляризация, вычисленная по формуле (1), изменяется линейно с тем- атурой.

Государственный университет
Ростов-Дон

Поступила
24. IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

О. А. Осипов, Ж. физ. химии, 31, 1542, 1957.
О. А. Осипов, Ж. общ. химии, 26, 322, 1956.
Б. Я. Тейтельбаум и О. А. Осипов, Колл. журнал, 17, 57, 1955.
О. А. Осипов, М. А. Панина и Л. Э. Лемперт, Ж. общ. химии, 25, 662, 1955.
Ч. Ф. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул, ОНТИ, М.— Л., 1937.
O. Hassel, A Uhl, Z. phys. chem., B8, 187, 1930.
E. Bergmann, L. Engel, K. Wolf, Z. phys. chem., B17, 81, 1932.
K. Wolf, Z. phys. chem. 12, 39, 1928.
K. Wolf, W. Gross, Z. phys. chem., B14, 305, 1931.
1. Lange, Z. phys. chem, 33, 169, 1925.
1. E. Bergmann, L. Engel, S. Meyer, Ber, 65, 446, 1932.
1. I. Meyer, Z. phys. chem., B8, 27, 1930.
. О. А. Осипов и И. К. Шеломов, Ж. физ. химии, 30, 608, 1956.
. В. Тимофеев, О теплоте образования неводных растворов, Изд-во Киевского политехнич. ин-та, ч. 1, 1905.
. H. Hirobe, Journ. Faculty of Sc. Imp. University, Tokyo, Sec., 1, 146, 1926.
. К. Н. Коваленко, О. А. Осипов и Н. А. Трифонов, Ж. физ. химии, 29, 685, 1955.
7. T. Thorpe, I. Rodger, Trans. chem. Soc., London, 71, 360, 1897.
3. И. А. Шека и К. Ф. Карлышева, Ж. физ. химии, 30, 1316, 1956.
9. П. Дебай, Полярные молекулы, Гос. научн. техн. изд., М.—Л., стр. 49, 1931.

HE DIELECTRIC POLARIZATION OF SYSTEMS COMPRISING TWO POLAR LIQUIDS

O. A. Osipov and *M. A. Panina*

Summary

The dielectric constants of solutions of nitrobenzene and methylethyl ketone in di- hyl ether and methyl benzoate, of pyridine and quinoline in dimethylaniline and of hlorobenzene in bromobenzene have been determined over a broad range of concentra- ons. The applicability has been demonstrated of the formula proposed by us for deter- ining the dipole moment of a polar substance in a polar solution. The applicability of e formula for binary systems with chemical interaction between the components has een examined. Using nicotine and chlorobenzene as examples, it has been shown that e orientation polarization as calculated by means of Formula (1) changes linearly ith the temperature.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ

I. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОБЕНЗОЛА НА ГЛАДКОМ ПЛАТИНОВОМ КАТОДЕ

Ф. И. Куков и Л. И. Антропов

Действие ультразвука на окислительно-восстановительные реакци протекающие на электроде, почти совершенно не изучено. Между те имеются основания ожидать существенного влияния его на ход этих пр цессов как в кинетической области, так и в диффузионной.

Влияние ультразвука на ход электрохимических редокси-процесс может быть связано с его способностью изменять перенапряжение вод рода и кислорода [1—6], вызыва преимущественную ориентацию мол кул и ионов, принимающих уч стие в электродной реакции [7—10 а также с его десорбирующим и ди пергирующим эффектами [11]. Пр определенных частотах ультразвук возможно изменение энергии актива ции электрохимической реакции [12– 14]. Значительное перемешивающе действие ультразвука [11, 15, 16 приводит к иным условиям диффузи участников электрохимического про цесса. Наконец, нарушения ионно атмосферы, вызванные ультразвуко [17—21], могут привести к измене нию подвижности и чисел переноса ионов, что также должно сказываться на ходе электродной реакции, особенно в области диффузионных ограничений.

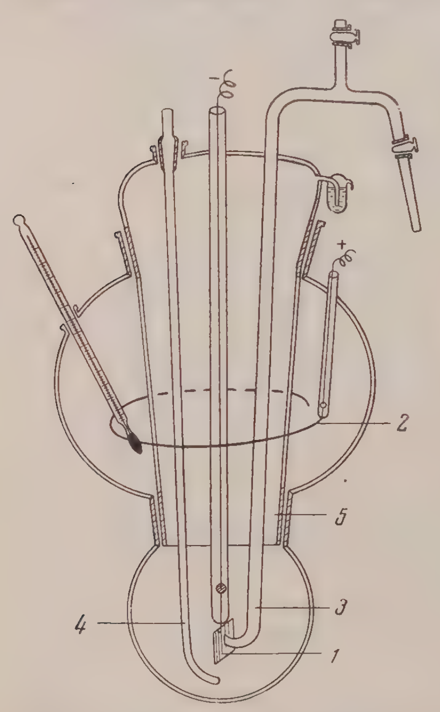


Рис. 1. Акустический электролизер: *1* — катод, *2* — анод, *3* — электролитический ключ, *4* — трубка для подачи водорода, *5* — шлиф

Экспериментальная часть

Методика. Восстановление нитробензола проводилось в электролизере, конструкция которого показана на рис. 1. Ультразвук поступал через нижнюю часть электролизера, выполненную в виде тонкостенной сферы, и направлялся параллельно поверхности платинового электрода. Источником ультразвуковых волн служила пластинка из титаната бария диаметром 39 *мм*, возбуждаемая на своей основной частоте (1,4 *Мгц*) 550-ваттным радиогенератором. Интенсивность ультразвука, измеренная внутри электролизера калориметрическим методом, составляла ~ 1 *вт/см*^{2}. Электролизер и пьезопластинка находились в водяном термостате, позволявшем поддерживать температуру при $(25 \pm 2)°$. Расстояние между ними во всех опытах оставалось равным 10 *см*.

На гладком платиновом электроде могут быть реализованы, благодаря близости констант скорости реакций разряда и рекомбинации, различные условия протекания

оцесса катодного выделения водорода и получены различные величины перенапряжения [22—25]. На наиболее активной платиновой поверхности связь между перенапряжением и плотностью тока выражается полулогарифмикой с наклоном, близким к 0,03. В этих условиях [5,23] разряд совершается беспрепятственно и, хотя рекомбинация протекает медленно, кинетика процесса определяется преимущественно скоростью удаления водорода из приэлектродного пространства. При заметном отравлении платины и при высоких плотностях тока наклон полулогарифмических прямых приближается к 0,12 и замедленной стадией выделения водорода может оказаться разряд гидроксониевых ионов. Третьему состоянию поверхности гладкой платины, которое является, как показано опытными данными, наиболее устойчивым, отвечают полулогарифмические прямые с наклоном 0,07—0,08. При таких условиях кинетика выделения водорода на платине всецело определяется реакцией молизации адсорбированных атомов водорода. Можно думать, что и каталитическое гидрирование совершается на платине с подобной же электрохимической характеристикой.

На основании предварительных экспериментальных данных, часть из которых приведена в табл. 1, была принята следующая методика подготовки P_t — H-электрода (пластинка 5×10 *мм*²); получасовое кипячение в азотной кислоте, получасовая выдержка в концентрированной серной кислоте, промывка водой, часовое выдерживание в кипящем бидестиллате, катодное и анодное активирование в отдельном электролизере в 0,1 *N* H_2SO_4 (основной раствор) при плотности тока 2 mV/*см*² в течение двух минут каждое, 10—12-часовое выдерживание в рабочем электролизере с исследуемым раствором и с последующим 6-часовым пропусканием водорода через ту же электролитическую ячейку. Непосредственно после окончания пропускания водорода электрод 10 мин. поляризовался током в 10^{-7} А/ *см*² и проводилось снятие поляризационных кривых, причем при каждом значении плотности тока электрод выдерживался в течение 2 мин., величина приводимых ниже потенциалов относится к концу выдержки. Кривые снимались прямым компенсационным методом. Все потенциалы выражены по водородной шкале. Расхождения параллельных опытов никогда не превышали 15 mV.

Таблица 1

Время нахождения электрода в электролите до начала пропускания водорода, час	Время пропускания водорода через электролит, час	Величина, b*	
		j <	j >
0	3	0,020	0,180
0	4	0,030	0,180
0	9	0,070	0,100
12	15	0,075	0,075
24	,6	0,075	0,075
72	6 и дольше	0,075	0,075

* *b* — коэффициент наклона в уравнении Тафеля, j < — для меньших, j > — для больших значений токов поляризации одной и той же поляризационной кривой (ε, lgj).

Для приготовления растворов использовались трижды перегнанная вода и дважды перегнанная серная кислота. Нитробензол перегонялся при атмосферном давлении 758 *мм* рт. ст и для опытов отбиралась фракция, кипящая между 207—208°.

Результаты опытов. Результаты поляризационных измерений представлены в координатах ε, lg *j* на рис. 2 и 3. В 0,1 *N* растворе H_2SO_4, не содержащем нитробензола, и без наложения ультразвука потенциал платинового катода линейно изменяется с lg*j* во всей охваченной области плотностей тока (10^{-6}—10^{-1} А/*см*²). Наклон прямой равен 0,075 (прямая *1* на рис. 2). Наложение ультразвука в тех же условиях (кривая *1* на рис. 3) приводит к изменению хода кривой: в области плотностей тока от 10^{-6} до 10^{-3} А/*см*² наблюдается линейная связь между ε и lg *j*, однако наклон прямой увеличивается (0,08) по сравнению с опытами без применения ультразвука. При более высоких плотностях тока катодный потенциал растет также линейно с плотностью тока, но наклон становится значительно большим и достигает величины, близкой к 0,15.

Введение нитробензола в неозвучиваемый электролит вызывает смещение потенциала платинового катода в положительную область (кривые *2*, *3*, *4* и *5* на рис. 2). Поляризация закономерно понижается с ростом концентраций нитробензола, причем при каждой данной его концентра-

ции полулогарифмическая зависимость между потенциалом катода плотностью тока сохраняется вплоть до предельных плотностей ток Наклоны полулогарифмик совпадают в пределах ошибок опыта с накл ном прямой $\varepsilon - \lg j$, полученной в основном растворе. При налож нии ультразвука влияние нитробензола на потенциал катода существен

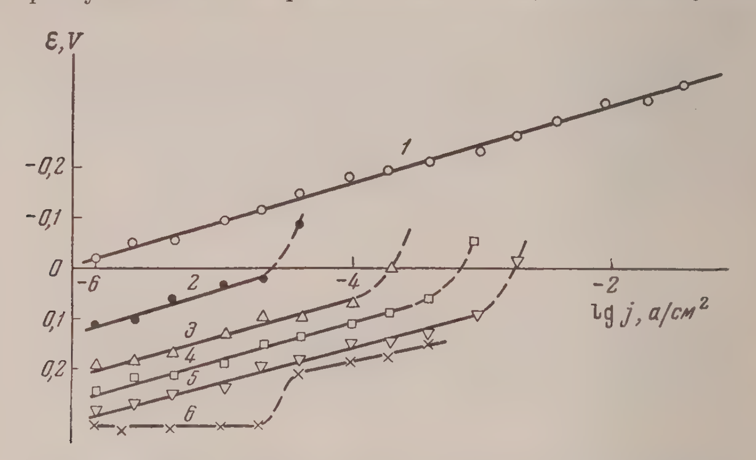


Рис. 2. Поляризационные кривые электровосстановления нитробензола на гладком платиновом катоде без наложения ультразвука. *1* — 0,1 *N* H_2SO_4, *2* — 0,1 *N* H_2SO_5 + $0{,}97 \cdot 10^{-3}$ *г-моль/л* $C_6H_5NO_2$, *3* — 0,1 *N* H_2SO_4 + $3{,}9 \cdot 10^{-3}$ *г-моль/л* $C_6H_5NO_2$, *4*—0,1 *N* H_2SO_4+$9{,}0 \cdot 10^{-3}$ *г-моль/л* $C_6H_5NO_2$, *5*—0,1 *N* H_2SO_4+$15{,}4 \cdot 10^{-3}$ *г-моль/л* $C_6H_5NO_2$, *6*—0,1 *N* H_2SO_4+$3{,}9 \cdot 10^{-3}$ *г-моль/л* $C_6H_5NO_2$

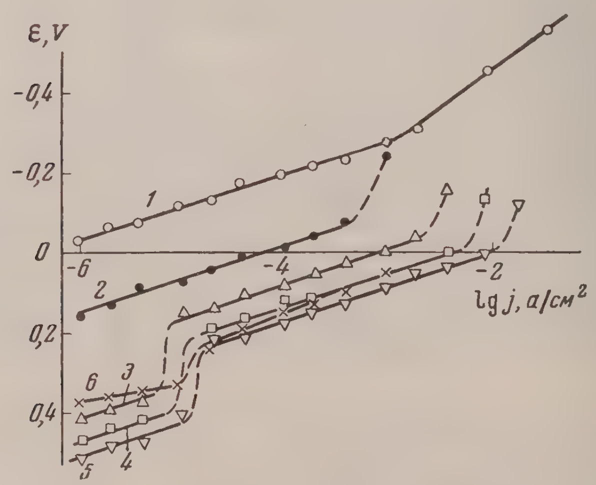


Рис. 3. Поляризационные кривые электровосстановления нитробензола на гладком платиновом катоде под действием ультразвука:
1—0,1 *N* H_2SO_4, *2*—0,1 *N* H_2SO_4+$0{,}97 \cdot 10^{-3}$ *г-моль/л* $C_6H_5NO_2$, *3*—0,1 *N* H_2SO_4+$3{,}9 \cdot 10^{-3}$ *г-моль/л* $C_6H_5NO_2$, *4*—0,1 *N* H_2SO_4+$9{,}0 \cdot 10^{-3}$ *г-моль/л* $C_6H_5NO_2$, *5*—0,1 *N* H_2SO_4+$15{,}4 \cdot 10^{-3}$ *г-моль/л* $C_6H_5NO_2$, *6*—0,1 *N* H_2SO_4+ +$3{,}9 \cdot 10^{-3}$ *г-моль/л* $C_6H_5NO_2$.

меняется (кривые *2*, *3*, *4* и *5* на рис. 3). Прежде всего при заданной концентрации добавки наложение ультразвука приводит к большему сдвигу потенциала в сторону положительных значений. Так, при $0{,}97 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* деполяризация без ультразвука составляет примерно 140 mV, а при

при наложении — 175 mV. Далее, на кривых, полученных при повышенных концентрациях нитробензола, под действием ультразвука появляются участки, лежащие при весьма положительных потенциалах. При некоторых плотностях тока потенциал резко сдвигается в отрицательную сторону и совершается переход на второй прямолинейный участок с тем же наклоном (0,08). Наконец, при наложении ультразвука увеличивается предельная плотность тока, отвечающая процессу электровосстановления нитробензола.

Обсуждение результатов

В отличие от работы [5], в наших опытах не наблюдалось деполяризующего действия ультразвука на процесс катодного выделения водорода. Напротив, нами было отмечено увеличение константы a (с —0,470 до —0,510) и константы b (с 0,075 до 0,080) уравнения Тафеля. Такое различие может быть обусловлено прежде всего различным состоянием платиновой поверхности в наших опытах и в опытах указанных авторов. Они проводили работу с наиболее активным платиновым электродом, потенциал которого должен заметно облагораживаться благодаря интенсивному перемешивающему действию ультразвука. В наших опытах потенциал платинового катода определяется кинетикой рекомбинации водородных атомов и эффект перемешивания не должен быть явно выражен. Действие ультразвука может быть связано здесь с изменением энергии связи P_t— H и поверхностной концентрации водородных атомов *.

Возможно также, что некоторое значение имеет различие в применявшихся частотах ультразвука и в способе облучения поверхности электрода. Известно [11], что перемена частоты может изменить эффект ультразвука на обратный.

Результаты наших опытов по электровосстановлению нитробензола могут быть выражены уравнением:

$$\varepsilon = a + b \lg \frac{i}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_R^{\beta}}, \qquad (1)$$

в котором a и b — константы уравнения Тафеля, относящиеся к выделению водорода из исходного раствора кислоты, не содержащей добавки, k_1 и k_2 — соответственно, константы скорости реакций выделения водорода и электровосстановления нитробензола, c_R— объемная концентрация нитробензола, β — степень, в которой концентрация нитробензола входит в кинетическое уравнение. Формула (1) была выведена [26, 22] в предположении, что гидрирование протекает за счет атомов водорода и справедлива при заданной величине pH. Насколько хорошо уравнение (1) описывает опытные данные, можно судить по рис. 2 и рис. 3, на которых прямолинейные участки поляризационных кривых проведены по этому уравнению после подстановки соответствующих значений констант.

Влияние ультразвука проявляется, как это видно из табл. 2, в изменении почти всех постоянных, входящих в уравнение (1).

---

* Егер и сотрудники объясняют понижение перенапряжения под действием ультразвука десорбцией загрязнений с поверхностной пленки и повышением вследствие этого ее каталитической активности. Если исходить из таких представлений, то можно думать, что в наших опытах примеси, играющие роль каталитических ядов, вступали в более прочное взаимодействие с поверхностью электрода и наложение ультразвука делало эту связь еще более прочной.

В табл. 2 для поляризационных кривых, полученных при наложени ультразвука, приведены два значения величин $\frac{k_2}{k_1} : \left[\frac{k_2^*}{k_1^*}\right]_I = 1{,}60 \cdot 10^8$,

Таблица 2

Состояние системы	a	b	$\frac{k_2}{k_1}$	β
Без наложения ультразвука	—0,47	—0,075	$8{,}10 \cdot 10^7$	2
С наложением ультразвука	—0,51	—0,080	$1{,}60 \cdot 10^8$	2
» »	—0,51	—0,080	$2{,}37 \cdot 10^{10}$	2

соответствующее верхним прямолинейным участкам, и $\left[\frac{k_2^*}{k_1^*}\right]_{II} = 2{,}37 \cdot 10^{10}$ отвечающее нижним участкам. Из сопоставления величины a для опыто с ультразвуком и без ультразвука следует, что отношение констант ско рости $\frac{k_1}{k_1^*}$ равно примерно 5, т. е. ультразвук затрудняет процесс выделе ния водорода. Так как отношение $\left[\frac{k_2^*}{k_1^*}\right]_I : \frac{k_2}{k_1} = 2$, то, очевидно, что $\frac{k_2}{k_2^*} \approx$ и ультразвук на верхнем участке поляризационных кривых замедляе реакцию электровосстановления нитробензола. Напротив, на нижнем участке поляризационных кривых он оказывает заметно активирующее действие, так как $\left[\frac{k_2^*}{k_1^*}\right]_{II} \gg \frac{k_2}{k_1}$.

Перегиб поляризационных кривых, наблюдающийся при наложении ультразвука, совершается в области потенциалов, включающей в себя вероятную нулевую точку платины (+0,285 V). Следовательно, нижний участок кривых соответствует положительно, а верхний — отрицательно заряженной поверхности платины. Такое резкое изменение потенциала обусловлено, вероятно, переориентировкой в двойном слое полярных молекул нитробензола (рис. 4). На положительно заряженной поверхности платины реакционноспособные отрицательные группы NO_2 молекул нитробензола обращены к металлу, что обеспечивает более лег-

Рис. 4. Схема расположения переориентированных в двойном слое полярных молекул нитробензола. Пунктирной линией отмечено положение нулевой точки платины

кое их взаимодействие с адсорбированными атомами водорода. При переходе к отрицательно заряженной поверхности эти группы должны быть обращены преимущественно в сторону раствора, что создает затруднения для протекания реакции восстановления.

Описанное выше действие ультразвука обусловлено, вероятно, тем, что при его наложении происходит более полная ориентация молекул в поверхностном слое. Такое объяснение подтверждается следующими наблюдениями. Если в отсутствие ультразвука сместить потенциал платинового электрода за его нулевую точку (удаление водорода азотом, кислородом или недостаточное насыщение водорода), то на поляризационной кривой (кривая *6* на рис. 2) также, правда с меньшей воспроизводимостью, удается наблюдать перегиб. Скачок потенциала в этом слу-

че составляет около 80 mV, т. е. оказывается в два раза меньшим, чем при наложении ультразвука. По-видимому, и здесь происходит переориентация молекул нитробензола, однако степень их ориентированности в каждом из двух состояний ниже.

Если проводить восстановление нитробензола под действием ультразвука не в водном, а в спиртово-водном растворе серной кислоты, то перепад потенциала вблизи точки нулевого заряда платины оказывается менее выраженным (кривая *6* на рис. 3). Причина такого явления заключается, по-видимому, в уменьшении поверхностной концентрации нитробензола, молекулы которого вытесняются из пограничного слоя молекулами спирта.

Таким образом, можно считать установленным, что перепад потенциала, наблюдающийся на поляризационных кривых вблизи точки нулевого заряда платины, является результатом переориентации полярных молекул нитробензола в двойном слое и что ультразвук оказывает ориентирующее действие на диполи нитробензола в пограничном слое металл — раствор.

Выводы

1. На поляризационных кривых, полученных при восстановлении нитробензола на платине, наблюдается перегиб, лежащий вблизи точки ее нулевого заряда. Вероятной причиной этого перегиба является переориентация полярных молекул нитробензола при переходе от положительно заряженной поверхности электрода к отрицательной.

2. Наложение ультразвука позволяет получить перегиб на поляризационных кривых при таких условиях, при которых без ультразвука этого перегиба не обнаруживается. Скачок потенциала, соответствующий перегибу, заметно возрастает под действием ультразвука. Подобное влияние ультразвука может быть связано с его способностью создавать более совершенную ориентировку полярных молекул нитробензола.

3. Наложение ультразвука частотой 1,4 *Мгц* и интенсивностью, равной 1 *вт/см*², увеличивает в 10—15 раз предельную плотность тока, отвечающую процессу электровосстановления нитробензола.

Новочеркасский политехнический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступила
29. IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Moriguchi, J. Chem. Soc., Japan, 55, 751, 1934.
2. G. Schmid, L. Ehret, Z. Elektrochem, 43, 597, 1937.
3. R. Piontelli, Lincei Rend, 27, 357, 1938.
4. И. Г. Полоцкий, Г. С. Филиппов, Ж. общ. химии, 17, 193, 1947.
5. E. Yeager, T. S. Oey, F. Hovarka, J. Phys. Chem, 57, 268, 1953.
6. D. Papoušěk, Chem. zvesti, 10, 7, 1956.
7. R. Lucas, C. R., 206, 827, 1938.
8. A. Peterlin, Zbornik Prirodoslovnoga drost'va, Любляна, 1944.
9. В. Цветков и В. Маринин. Докл. АН СССР, 63, 653, 1948.
10. В. Цветков и Эскин. Ж. экспер. и теор. физ. 18, 614, 1948, Докл. АН СССР, 59, 1089, 1948.
11. Л. Бергман. Ультразвук, гл. VI, ИИЛ, Москва, 1956.
12. R. Audubert, C. R., 239, 1742, 1954.
13. R. Audubert, S. Guitton, C. R., 242, 1458, 1956.
14. P. Möckel, Chem. Technik, 8, 7, 1956.
15. Н. Н. Долгополов, В. М. Фридман и Н. М. Караваев, Докл. АН СССР, 93, 1953.
16. Н. Н. Долгополов, В. С. и Н. М. Караваев, Заводск. лаборатория, 20, 146, 1954.
17. P. Debye, J. Chem. Phys., 1, 13, 1933.
18. М. А. Леонтович, Ж. экспер. и теор. физ., 8, 40, 1938.
19. Ч. Лихтер и С. Хайкин, Ж. экспер. и теор. физ., 18, 651, 1948.

20. E. Yeager, J. Bugosh, F. Hovorka, S. McCarthy, J. Chem. Phys 17, 416, 1949.
21. E. Yeager, F. Hovorka, J. Chem. Phys., 17, 416, 1949.
22. Л. И. Антропов, Ж. физ. химии, 24, 1428, 1950.
23. S. Schuldinger, J. Electrochem. Soc., 22, 488, 1952.
24. А. Шлыгин и Б. Эршлер, Acta phys. chim. URSS, 13, 747, 1940.
25. R. H. Cousens, D. Ives, Swaroopa, J. Chem. Soc., 3482, 1955.
26. Л. И. Антропов, Тр. Второй всесоюзной конференции по теоретической прикладной электрохимии, Киев, 1949, стр. 138.

THE EFFECT OF ULTRASOUND ON ELECTROREDUCTION AND ELECTROOXIDATION PROCESSES

I. THE ELECTROREDUCTION OF NITROBENZENE ON THE SMOOTH PLATINUM CATHODE

F. I. Kukoz* and *L. I. Antropov

Summary

In the report a description is presented of the effect of the ultrasonic field ($j=1.0$ *w/cm*², $\nu = 1.4$ *megs*) on the electroreduction of nitrobenzene in aqueous and aqueous alcohol solutions of sulfuric acid, employing a smooth platinum cathode.

A point of inflexion on the polarization curves obtained during the process is observed near the zero charge point of platinum. The superposition of ultrasound increases the potential difference corresponding to the inflexion, permitting it to be obtained under conditions that in the absence of ultrasound would reveal no such phenomenon.

Irradiation with ultrasound of the above noted characteristics increases by 10—15 fold the limiting current density corresponding to the process of electroreduction of nitrobenzene.

An analysis is given of the various conditions for the cathodic evolution of hydrogen and of the possibility of obtaining reproducible results of hydrogen overvoltage measurements on the platinum electrode.

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН СЕРЫ В СОЛЯХ ДИТИОКАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ

Е. Н. Гурьянова и Л. С. Кузина

Дитиокарбаминовые кислоты $R_2N — CS — SH$ — вещества крайне неустойчивы и до сих пор лишь в единичных случаях выделены в свободном состоянии, однако соли этих кислот являются соединениями весьма стабильными, обладают рядом интересных свойств и широко используются в качестве ускорителей вулканизации каучука, инсектофунгисидов, лекарственных препаратов и в аналитической химии. Изучение условий изотопного обмена серы этих соединений с элементарной серой и серусодержащими веществами представляет значительный интерес как с точки зрения выяснения механизма их действия, так и с точки зрения решения более общих вопросов строения и реакционной способности.

В литературе имеются некоторые сведения об изотопном обмене серы в солях диэтилдитиокарбаминовой кислоты. В работах [1, 2] было обнаружено значительное различие обменоспособности натровой, цинковой и никелевой солей. Первая вступает в реакцию обмена с элементарной серой (в изоамиловом спирте) уже при 60°C, в то время как в последней обмен не наблюдался даже при 140°C. В работах [3, 4] изучена кинетика изотопного обмена серы между диэтилдитиокарбаматом натрия и элементарной серой в спирто-толуольном растворе при разных температурах и установлено, что энергия активации равна 22 *ккал*.

В данной работе сделана попытка более систематического изучения влияния состава и строения соединений этого класса на подвижность серы и выяснения причин различия их обменоспособности.

Исследование реакций изотопного обмена проводилось в двух направлениях: *1* — чисто качественные опыты с целью определения условий обмена и числа обменоспособных атомов серы в соответствующих соединениях и *2* — измерение скорости некоторых реакций обмена в различных растворителях.

Экспериментальная часть

Методика синтеза и очистки применяемых препаратов была описана ранее в работе [5] по измерениям дипольных моментов этих соединений.

Качественные опыты по изотопному обмену серы между соответствующими солями, с одной стороны, и радиоактивной элементарной серой, — с другой, проводились в запаянных ампулах в расплавах и в растворах. Способы разделения компонентов смеси после обмена были различными для различных соединений; в каждом случае особое внимание уделялось чистоте выделяемых препаратов.

Изучался изотопный обмен серы в циклопентаметилендитиокарбамате пиперидина, ди-изо-бутилдитиокарбамате натрия, диэтилдитиокарбаматах свинца, висмута, цинка и никеля и дифенилдитиокарбаминовой кислоте.

Поскольку исследуемые соединения содержат несколько различным образом связанных атомов серы: C = S и C — S — Me, определялось количество эквивалентно обменоспособных атомов серы. Результаты опытов, доведенных до равновесия при соотношении соль : сера = 1 моль : : 1 атом, приведены в табл. 1, где указаны экспериментально найденные значения активности образцов сульфата бензидина, приготовленных из исходной серы, серы после обмена и соли после обмена, а также вы-

Таблица 1

Активность (имп./мин.) при равновесии. Соотношение соль : сера = = 1 моль : 1 атом

Соединение	Найдено			Вычисл. активность серы в случае обмена		
	Исходн. сера	После обмена				
		соль	сера	всех атомов S	одного атома S	двух атомов S
$C_5H_{10}N-C(=S)-SH \cdot HNC_5H_{10}$	774	259	262	258	387	—
$(C_4H_9)_2N-C(=S)-SNa$	1860	630	627	620	930	—
$[(C_2H_5)_2N-C(=S)-S]_2Pb$	1244	240	252	249	—	415
$[(C_2H_5)_2N-C(=S)-S]_3Bi$	1244	171	182	177	—	311*
$[(C_2H_5)_2N-C(=S)-S]_2Zn$	3466	697	685	693	—	1155
$[(C_2H_5)_2N-C(=S)-S]_2Ni$	1232	240	261	246	—	411
$(C_6H_5)_2N-C(=S)-SH$	672	221	207	224	336	—

* Обмен трех атомов S.

Таблица 2

Изотопный обмен с элементарной радиоактивной серой

Система	t, °C	Время, часы	Степень обмена, %
Циклопентаметилендитиокарбамат пиперидина + S* в толуоле, $c_в = c_s = 0{,}054$	50	1	20
	50	5	100
	80	2	100
Ди-изо-бутилдитиокарбамат натрия + S* в толуоле, $c_в = c_s = 0{,}058$	60	5	50
	70	5	100
	80	2,5	100
Диэтилдитиокарбамат свинца + S* в толуоле $c_в = c_s = 0{,}04$	100	2	0
	120	5	30
	120	32	100
Диэтилдитиокарбамат висмута + S* в толуоле $c_в = c_s = 0{,}04$	100	5	0
	120	32	80
Диэтилдитиокарбамат цинка + S* в толуоле $c_в = c_s = 0{,}04$	120	8	0
	150	8	50
	150	20	100
Диэтилдитиокарбамат никеля + S* в декалине $c_в = c_s = 0{,}04$	150	30	0
	180	15	100
Дифенилдитиокарбаминовая кислота + S* в толуоле, $c_в = c_s = 0{,}054$	70	6	0
	100	5	100
Диэтилдитиокарбамат натрия + S* в изоамиловом спирте и в спирто-толуольной смеси [3], [4]	60	8	50
	108	1,5	100

...сленные значения активности серы для случаев, когда в соединении ...мениваются все атомы серы, когда обменивается один атом серы в соеди...ниях типа $R_2N - CS - SMe$, два атома серы в $(R_2N - CS - S)_2Me$ ...три атома серы в $(R_2N - CS - S)_3Me$.

Результаты качественных опытов по обменоспособности исследуемых ...единений приведены в табл. 2, где $c_в$ обозначает концентрацию соответ...ствующего соединения в растворе в *г-моль/л*, c_{S^*}— концентрацию меченой ...серы *г-атом/л*. Степень обмена характеризует степень приближения ...системы к равновесию.

В связи с тем, что реакции изотопного обмена серы между диэтилди...тиокарбаматами свинца, цинка, висмута, никеля, с одной стороны, и ...элементарной радиоактивной серой, — с другой, сопровождаются побоч...ными процессами — выделением сернистых металлов, а реакция обмена ... дифенилдитиокарбаминовой кислоте — образованием тиурама, мы не ...имели возможности более детально изучить эти реакции. Обмен серы ... циклопентаметилендитиокарбамате пиперидина и в ди-изо-бутилдитио...карбамате натрия проходит гладко без образования каких-либо побоч...ных продуктов. Поэтому имелась возможность изучить эти реакции ...более подробно. Мы измерили скорость обмена серы в этих соединениях ...при различных температурах и в различных растворителях: тщательно ...высушенном толуоле, смеси толуола с абсолютным спиртом (30 + 70 ча...стей по объему) и смеси толуола, спирта и воды (30 + 55 + 15 частей ...по объему). Опыты проводились в атмосфере сухого азота в специальном ...приборе [6], помещенном в термостат (±0,05°). Ход реакции обмена на...блюдался по росту активности соли. Последняя выделялась из пробы ...реакционной смеси экстракцией водой и осаждалась из водного слоя ...хлористым никелем. Определялась активность соответствующих дитио...карбаматов никеля.

Результаты измерений скорости изотопного обмена серы между ди...изо-бутилдитиокарбаматом натрия и элементарной серой в толуоле и ...смеси толуола со спиртом ($c_в = c_{S^*} = 0{,}058$), а также соответствующие данные для циклопентаметилендитиокарбамата пиперидина приведены в табл. 3.

Таблица 3

Система	Вещество после обмена	t, °C	$k \cdot 10^4$	E, ккал/г-моль
Ди-изо-бутилдитиокарбамат натрия + S в толуоле, $c_в = c_S = 0{,}058$	$(C_4H_9)_2N-C(=S^*)-S^*-Na$	62,7 69,8 73,9 78,8	0,3 1,1 2,2 3,9	33,5
Ди-изо-бутилдитиокарбамат натрия + S* в смеси толуола и спирта, $c_в = c_S = 0{,}058$	$(C_4H_9)_2N-C(=S^*)-S^*-Na$	50,3 60,4 69,8	0,6 1,3 2,2	14,6
Ди-изо-бутилдитиокарбамат натрия + S* в смеси толуола, спирта и воды $c_в = c_S = 0{,}058$	$(C_4H_9)_2N-C(=S^*)-S^*-Na$	60,4	2,1	—
Циклопентаметилендитиокарбамат пиперидина + S в толуоле $c_в = c_S = 0{,}054$	$C_5H_{10}N-C(=S^*)-S^*H \cdot HNC_5H_{10}$	53,4 62,0 79,7	0,5 0,8 4,3	23,0
Циклопентаметилендитиокарбамат пиперидина + S в смеси толуола и спирта $c_в = c_S = 0{,}054$	$C_5H_{10}N-C(=S^*)-S\ H \cdot HNC_5H_{10}$	62,0	2,4	—
Циклопентаметилендитиокарбамат пиперидина + S* в смеси толуола, спирта и воды $c_в = c_S = 0{,}054$	$C_5H_{10}N-C(=S^*)-S^*H \cdot HNC_5H_{10}$	62,0	3,3	—

Константы скорости изотопного обмена вычислялись по формуле

$$k = -\frac{1}{t} \ln \left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right),$$

где x и x_∞ — радиоактивность образцов соли ко времени t и при равн весии соответственно. Из температурной зависимости константы скор сти реакции обмена k по уравнению Аррениуса определена энергия акт вации реакции обмена.

Обсуждение результатов

Из табл. 1 следует, что радиоактивный изотоп, находящийся перво начально в элементарной сере, при равновесии равномерно распреде ляется между всеми атомами серы, имеющимися в системе, причем равно мерность распределения изотопа не зависит от условий достижения равно весия. Следовательно, несмотря на то что в исследуемых соединения атомы серы структурно связаны различным образом: C = S и C — S — —Me, они являются одинаково обменоспособными. В этом отношении по ведение солей дитиокарбаминовых кислот аналогично поведению тиура мов R_2N — CS — S — S — CS — NR_2, где также эквивалентно обмено способными оказываются все (C = S и C — S —) четыре атома серы [2].

В отличие от тиурамов и солей, в эфирах дитиокарбаминовых кислот R_2N — CS — SR′ обменивается лишь один атом серы.

Возникает вопрос, можно ли на основании одинаковой обменоспособ ности серы в солях дитиокарбаминовых кислот сделать вывод о том, что атомы серы в них образуют эквивалентные связи типа:

R_2N—C(S)(S)Zn(S)(S)C—NR_2 R_2N—C(S---S)(S---S)C—NR_2

Было показано [2], что эквивалентная обменоспособность всех атомов серы в тиураме является следствием определенного механизма реакции обмена и отнюдь не свидетельствует об идентичности всех C — S связей в молекуле. К такому же выводу мы приходим в данной работе и в отношении солей дитиокарбаминовых кислот.

Из сопоставления данных табл. 2 видно, что обменоспособность серы в различных солях в значительной степени зависит от природы металла. Натриевая соль ди-изо-бутилдитиокарбаминовой кислоты, так же как и натриевая соль диэтилдитиокарбаминовой кислоты, обменивается с элементарной серой с заметной скоростью уже при 50—60° C. Подобным образом ведут себя и соединения дитиокарбаминовых кислот с аминами. В отличие от этих солей, диэтилдитиокарбаматы свинца и висмута обмениваются с серой с измеримой скоростью лишь при 120° C, диэтилдитиокарбамат цинка — при 140—150° C, а диэтилдитиокарбамат никеля обменивается лишь при 170—180° C.

Аналогичная закономерность влияния природы металла на обменоспособность серы наблюдалась другими исследователями [9] в ксантогенатах R — O — CS — S — Me. Было найдено, что этилксантогенат калия обменивается с элементарной серой быстро при 0°, в то время как этилксантогенат никеля обменивается с серой лишь при 140° [7].

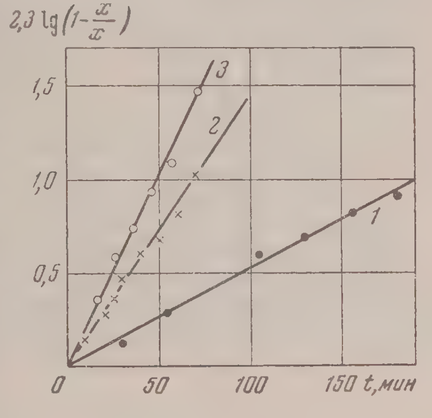
В чем причина столь резкого различия в обменоспособности серы в солях различных металлов?

В литературе [7] было высказано предположение, что основным фактором, обуславливающим различную обменоспособность серы в солях калия, натрия, с одной стороны, и никеля и соответствующих эфиров, с другой, является различным степень σ — π-сопряжения в связях:

—C(=S)—S — Na ; —C(=S)—S — CH_3 ; —C(=S)—S — Ni —

то обстоятельство, по мнению авторов, приводит к значительному изменению полярности C = S-связи в этих соединениях и как следствие различной обменоспособности серы в связях C = S.

По нашему мнению, такое объяснение недостаточно обосновано. Измерения дипольных моментов [5], идентичных по структуре производных дитиокарбаминовых кислот, и, в частности, ряда эфиров дитиокарбаминовых кислот, с одной стороны, и натриевой соли ди-изо-бутилдитиокарбаминовой кислоты и циклопентаметилендитиокарбамата пиперидина, с другой, показали, что существенного различия полярности C = S-связей в этих соединениях не наблюдается, в то время как обменоспособность их совершенно различна. По-видимому, дело здесь не в полярности C = S-связей.



Мы считаем, что основным фактором, обуславливающим различия в обменоспособности солей дитиокарбаминовых кислот (а также и ксантогенатов), является их способность диссоциировать на ионы по связи сера — металл.

Для проверки этого положения мы измерили скорость обмена серы между ди-изо-бутилдитиокарбаматом натрия и элементарной серой, а также между циклопентаметилендитиокарбаматом пиперидина и элементарной серой в различных по полярности растворителях: в сухом толуоле, смеси толуола со спиртом и смеси толуола, спирта и воды.

Как видно из данных табл. 3, температурные условия и скорость реакции обмена серы в обоих соединениях заметно изменяются при переходе от одного растворителя к другому.

При одинаковых концентрациях ди-изо-бутилдитиокарбамата натрия в сухом толуоле обмен наблюдается при 60—65°, $k = 0{,}3 \cdot 10^{-4}$ при 62,5°. В смеси толуола со спиртом (30 : 70) обмен идет со значительно большей скоростью уже при 50°; $k = 0{,}6 \cdot 10^{-4}$ при 50,3° и $k = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$ при 60,4°. При добавлении к смеси толуола со спиртом воды (35 : 50 : 15) скорость обмена возрастает еще больше; $k = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$ при 60,4°.

Константа скорости изотопного обмена серы в циклопентаметилендитиокарбамате пиперидина в растворах одинаковых концентраций и при одной и той же температуре 62° растет при переходе от толуола к смеси толуола со спиртом и к смеси толуол — спирт — вода следующим образом: $0{,}8 : 2{,}4 : 3{,}3 \cdot 10^{-4}$ соответственно.

Влияние растворителя на скорость изотопного обмена серы в системе циклопентаметилендитиокарбамат пиперидина — сера особенно наглядно видно на рисунке, где приведены экспериментальные данные — $2{,}3 \ln\left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right)$ против t, полученные при 62° в толуоле (кривая *1*), в смеси толуола со спиртом (кривая *2*) и в смеси толуола, спирта и воды (кривая *3*).

Энергия активации обмена серы между ди-изо-бутилдитиокарбаматом натрия и элементарной серой в сухом толуоле равна 33,5 *ккал/г-моль* в смеси толуола со спиртом она снижается до 14,5 *ккал/г-моль*. Следует заметить, что энергия активации обмена серы между диэтилдитиокарбаматом натрия и элементарной серой в 22 *ккал/г-моль* [4] занимает промежуточное положение между найденными нами. Эта величина получена при проведении обмена в смеси толуола со спиртом. Учитывая результаты, при-

веденные выше, следует полагать, что она может быть иной при друг соотношении толуола и спирта.

Таким образом из изложенного видно, что обменоспособность сер между элементарной серой и солями дитиокарбаминовых кислот завис от диссоциирующей способности растворителя.

К сожалению, из-за плохой растворимости диэтилдитиокарбамат свинца, висмута, никеля мы не могли наблюдать каких-либо изменени в обменоспособности этих соединений. Однако подобно тому, как м поступили в отношении натриевой соли, когда от нерастворимого в угл водородах диэтилдитиокарбамата натрия перешли к ди-изо-бутилдити карбамату натрия, растворимому как в толуоле, так и в воде, мы надеемс в соединениях с другими радикалами изучить влияние растворителя н обменоспособность солей этих металлов. Необходимо отметить, что р зультаты изучения влияния растворителя на обменоспособность сер в циклопентаметилендитиокарбамате пиперидина находятся в соответстви с данными, полученными нами ранее по структурному исследованию это и подобных ему соединений.

Методами дипольных моментов и инфракрасных спектров было уста новлено [5], что соединения дитиокарбаминовых кислот с аминами (цикло пентаметилендитиокарбаминовая кислота с пиперидином, диэтилдитио карбаминовая кислота с диэтиламином [8]) в твердом состоянии и в рас творах в бензоле, CCl_4 представляют молекулярные соединения, обра зованные за счет водородных связей типа:

$$(C_2H_5)_2N-C\begin{matrix}\nearrow S\cdots H\searrow \\ \searrow S-H\nearrow\end{matrix}N(C_2H_5)_2$$

При растворении этих соединений в воде и спирте происходит пере группировка в аммониевую соль.

Сопоставляя эти факты, можно сделать вывод, что дитиокарбамат анионы обмениваются с элементарной серой значительно легче, чем соот ветствующие молекулы соли.

Аналогичная закономерность влияния степени диссоциации соли на обменоспособность наблюдалась нами [10] при изучении подвижност серы в различных солях органических тиосульфокислот $R - SO_2 - SMe$ Было установлено, что изменение скорости обмена в толуолтиосульфо натах натрия, калия, бария симбатно изменению степени диссоциаци этих соединений в соответствующем растворителе:

натрий > калий ≫ барий.

Степень диссоциации солей определялась методом электропровод ности.

Обнаруженное в данной работе влияние растворителя на обменоспо собность серы между элементарной серой и дитиокарбаматами натрия аминов имеет, по нашему мнению, большой интерес, особенно, если имет в виду, что соединения этого типа являются активными ускорителям вулканизации каучука.

Исходя из полученных результатов, следует ожидать, что ускоряющ действие этих соединений будет различным в зависимости от услови проведения процесса вулканизации: водная эмульсия, раствор в угле водородном растворителе или смесь, содержащая различные количеств полярных ингредиентов. Наиболее активно они будут проявлять себ в первом случае, менее активно во втором.

Выводы

1. Изучен изотопный обмен с элементарной радиоактивной серой ...дующих соединений: ди-изо-бутилдитиокарбамата натрия, цикло...таметилендитиокарбамата пиперидина, диэтилдитиокарбаматов свин... висмута, цинка, никеля и дифенилдитиокарбаминовой кислоты.

2. Показано значительное влияние природы металла на обменоспо...ность серы в солях дитиокарбаминовых кислот.

3. Установлена зависимость обменоспособности серы в некоторых ...ях дитиокарбаминовых кислот, являющихся ультраускорителями ...канизации каучука, от диссоциирующей способности растворителя.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
3. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

Е. Н. Гурьянова, Ж. физ. химии, 28, 67, 1954.
Е. Н. Гурьянова и Л. С. Кузина, Ж. физ. химии, 28, 2116, 1954.
И. И. Кухтенко, Г. А. Блох, Г. П. Миклухин, Укр. хим. ж., 21, 233, 1955.
И. И. Кухтенко, Г. П. Миклухин, Докл. АН СССР, 100, 931, 1955.
Е. Н. Гурьянова и Л. С. Кузина, Ж. физ. химии, 30, 616, 1956.
Е. Н. Гурьянова, и В. Н. Васильева, Ж. физ. химии, 29, 576, 1955.
И. И. Кухтенко, Л. Е. Бруксер, Г. П. Миклухин, Докл. АН СССР, 106, 1023, 1956.
Л. С. Кузина, Диссертация, Москва, 1956.
М. Н. Фока, Л. Е. Бруксер, Докл. АН СССР, 99, 1011, 1954.
Н. И. Гришко, Е. Н. Гурьянова, Ж. общ. химии (принята к печати)

...ULFUR ISOTOPIC EXCHANGE IN SALTS OF DITHIOCARBAMIC ACIDS

E. N. Guryanova **and** ***L. S. Kuzina***

Summary

The isotopic exchange of sulfur in sodium diisobutyldithiocarbamate; piperidine ...clopentamethylenedithiocarbamate; lead, bismuth, zinc, nickel diethyldithiocarba...ates and diphenyl dithiocarbamic acid with elementary radioactive sulfur has been ...vestigated. The nature of the metal has been shown to greatly affect the exchangeabi...ty of sulfur in the dithiocarbamate salts. It has been established that the sulfur ex...angeability in some dithiocarbamic acid salts, ultraaccelerators of rubber vulcanization, ...epends upon the dissociation capacity of the solvent.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

О РАЗДЕЛЕНИИ ФОТОХИМИЧЕСКОГО И СВЕТОФИЛЬТРУЮЩЕГ ДЕЙСТВИЯ И О СКРЫТОЙ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАЦИИ*

Ю. С. Зуев

Небольшие количества красителей, стабилизаторов и других ингр дпентов, содержащихся в различных материалах, могут проявлять пр освещении как свою фотохимическую активность, замедляя или ускоря светостарение материала в целом, так одновременно и выполнять фун ции светофильтра. При этом старение замедляется за счет уменьшени интенсивности света, воздействующего на остальную часть материала

При анализе результатов светозащитного или фотосенсибилизирую щего действия различных добавок к высокополимерам желательно коли чественно выделить фотохимическую и светофильтрующую составляющи их действия. Особенно это необходимо для установления четкой связ между структурой веществ и их фотохимической активностью в данно системе.

В частности, это имеет важное значение при подборе наиболее эффек тивных противосветостарителей для высокомолекулярных материалов а вследствие того, что световоздействие является частным случаем дей ствия на материалы лучистой энергии, имеет значение и для радиацион ной химии.

Следует иметь в виду, что разделение оптического и химического дей ствия несколько условно, так как очевидно, что если поглотительная способность непосредственно не зависит от фотохимической активности вещества, то его фотохимическая активность может определяться его поглотительной способностью.

Нам неизвестны работы, посвященные количественному разделению светофильтрующего и фотохимического действия.

Попытки их качественного отделения при исследовании влияния полихроматического света на каучуки были предприняты Б. А. Догадкиным [1] и Бонди [2]. Они облучали каучук через растворы ингредиентов, светофильтрующее действие которых хотели определить.

В последнее время этот вопрос более подробно разбирался нами [3] в связи с исследованием характера светозащитного действия дибутил- и диэтилдитиокарбамата никеля. Исследовалось влияние этих веществ на светостарение вулканизатов СКБ и бутилкаучука.

В качестве характеристики интенсивности процесса светостарения вулканизатов мы использовали кинетику изменения их статического модуля при освещении тонких пленок. Статический модуль определялся при удлинении образцов на 5—10%, на одном и том же образце в течение всего процесса. Параллельно освещались три образца. Суммарное (и фотохимическое, и светофильтрующее) действие дибутилдитиокарбамата никеля (а также диэтилдитиокарбамата никеля) определялось при сравнении кинетических кривых, полученных при облучении контрольной пленки, не содержащей дибутилдитиокарбамата никеля и пленки вулканизата, содержащей его в концентрации c_1. Оба образца облучались полихроматическим светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-2 через пленку полиизобутилена. Для выделения светофильтрующего действия пленка чистого вулканизата подвергалась облучению через светофильтр, состояв-

---

* Измерения проводились Н. Ф. Шохиной.

из пленки полиизобутилена, содержащего дибутилдитиокарбамат никеля также онцентрации c_1. Полиизобутилен был выбран в качестве основы для светофильтра за своей практически малой изменяемости при освещении в условиях нормальной ературы.

В опытах было показано, что дибутилдитиокарбамат никеля обладает чительным и светофильтрующим, и фотохимическим действием. Мариал основы для светофильтра был выбран, однако, неудачно. Это азалось в том, что несмотря на идентичные спектры поглощения дил- и дибутилдитиокарбаматов никеля их светофильтрующее действие, ределенное через пленку полиизобутилена, содержащую один или дру- ингредиент, оказалось различным, что, как мы установили, явилось едствием резкого различия их растворимости в полиизобутилене.

На основании этих опытов мы пришли к выводу, что количественное зделение светофильтрующего и химического защитного действия нужно оводить следующим образом.

Ставятся два параллельных опыта. В первом — пленка каучука исследуемым веществом (поглотителем) облучается через чистую пленсветофильтра, во втором — пленка чистого каучука облучается через пленку светофильтра, содержащую исследуемое вещество. В обоих слуаях определяется кинетика светостарения облучаемой пленки по изменению какой-либо ее характеристики. При этом соблюдаются следующие словия.

1. Материал облучаемой пленки и основы светофильтра выбран одиаковым с тем, чтобы автоматически учитывались процессы, протекающие обеих пленках при освещении и несколько изменяющие их оптические войства, и растворимость исследуемого вещества в них была одинаковой.

2. Концентрации испытуемых веществ должны быть выбраны в пределах их растворимости и подчиняемости закону Ламберта — Беера.

3. Концентрации поглотителя в облучаемой пленке c_1 и в светофильтре c_2 взяты разные так, чтобы общее поглощение света второй пленкой соответствовало средней величине общего поглощения света первой пленкой. В этом — отличие от проводившихся нами ранее опытов [3]. При установлении количественного соотношения между c_1 и c_2, очевидно, нужно сходить из того, чтобы нижние пленки в опытах I и II получили динаковое количество световой энергии. Между тем, при одинаковой онцентрации поглотителя верхний слой нижней пленки в опыте I полуает свет неослабленный; слой в середине — свет, прошедший через $_2$ слоя поглотителя; нижний слой — свет, прошедший через весь слой оглотителя, в то время как в опыте II все три слоя нижней пленки поучают свет, прошедший через весь слой поглотителя. Очевидно, что редняя интенсивность света I_1, действующего на нижнюю пленку в опые I, равная

$$I_{\mathrm{I}} = I_0 \int_0^H \frac{e^{-Ec_1x/0,43}}{H}\, dx,$$

олжна быть равна интенсивности света I_{II}, прошедшего через светоильтр ($I_{\mathrm{II}} = I_0 e^{-Ec_2H/0,43}$), или

$$\int_0^H e^{-Ec_1x/0,43}\, dx = He^{-Ec_2H/0,43},$$

десь H — толщина пленки, x — направление по толщине (x может меяться от 0 до H), c_1 — концентрация поглотителя света в облучаемой ленке, c_2 — в светофильтре, E — удельный коэффициент поглощения.

Для решения уравнения положим

$$\frac{Ec_1x}{0,43} = z; \quad \frac{Ec_1H}{0,43} = a; \quad c_2 = c_1k.$$

Тогда $\frac{Ec_1}{0,43}dx = dz$, и после замены переменных

$$\frac{0,43}{Ec_1}\int_0^a e^{-z}\,dz = He^{-Ec_1kH/0,43} \quad \text{или} \quad \int_0^a e^{-z}dz = ae^{-ak}.$$

Значение последнего интеграла может быть представлено, как:

$$\frac{1-e^{-a}}{a} = e^{-ak} \quad \text{или} \quad k = \frac{\ln\frac{a}{1-e^{-a}}}{a},$$

откуда получаем

$$c_2 = c_1\frac{\lg\frac{Ec_1H}{0,43\,(1-e^{-Ec_1H/0,43})}}{Ec_1H},$$

т. е. концентрация поглощающего вещества в светофильтре зависит только от c_1, но и от E, разного для различных длин волн.

Как следует из формулы, точное разделение светофильтрующего химического действия можно провести только для монохроматическо света. Очевидно, что при таком разделении допустимая длительнос облучения системы определяется временем, в течение которого коэ фициент поглощения системой света с данной длиной волны остает практически неизменным или меняется настолько, что определяем им значения концентрации c_2 (в светофильтре) практически не меняютс

Прежде чем привести некоторые данные, иллюстрирующие возмо ность разделения светофильтрующего и фотохимического действия, н обходимо остановиться на одном явлении, которое удалось обнаружи при использовании такого разделения.

Результат воздействия света на систему, содержащую полим с различными добавками, определяется соотношением между защитны действием добавки (замедляющим процесс) и ее фотосенсибилизирующ действием (ускоряющим процесс). Защитное действие может быть фот химическим (ингибиционным) или оптическим, в частном случае свет фильтрующим, если добавки являются светофильтрами. Фотосенсибил зирующее действие также может быть химическим либо физически в результате сильного рассеяния света *.

При анализе соотношений между защитным и сенсибилизирующ действием, помимо хорошо известных случаев явно выраженного защи ного действия (когда оно преобладает над сенсибилизирующим) и фот сенсибилизации (когда имеет место обратная картина), выявляется во можность существования скрытого сенсибилизирующего действия. О имеет место в том случае, когда защитное светофильтрующее действ добавки равно или больше ее фотохимического сенсибилизирующе действия, т. е. внешне влияние добавки либо не проявляется, либо пр является ее защитное действие. По-видимому, только существовани скрытой сенсибилизации можно объяснить то, что при увеличении ко центрации ZnO от 5 до 50% в вулканизате СКБ не наблюдается [4] пра тически никакого ее влияния на изменение статического модуля СК при светостарении, несмотря на очень сильное поглощение и отражен

---

* В том случае, если исследуемые вещества являются люминофорами, карти еще более осложняется. Помимо фотохимических изменений люминофоров, что мож сопровождаться проявлением их защитного или сенсибилизирующего действия, л минофоры могут оказывать защитное действие вследствие трансформации химичес активного света в менее активный и сенсибилизирующее действие, если трансформ рованный свет оказывается активным.

та окисью цинка. Далее, нами наблюдалось [4], что ZnS не оказывает яния на светостарение вулканизата бутилкаучука; вазелиновое масло колько ускоряет уменьшение статического модуля, однако совмеое введение ZnS и вазелинового масла приводит к проявлению защито действия ZnS. Это явление тоже можно объяснить тем, что вазелино- масло, экранируя ZnS, уменьшает его скрытое сенсибилизирующее йствие подобно тому, как это имеет место при подавлении явной сенсилизации с помощью вазелинового масла [3]. Можно предполагать, что ытое сенсибилизирующее действие имеется и у тех фотосенсибилизаров, которые при повышении температуры испытания становятся етозащитными веществами, как это наблюдалось для *n*-оксифенил-β-фтиламина [2]. Однако непосредственно обнаружить скрытую сенсилизацию можно только при количественном разделении светофильующего и химического действия.

Ниже приводятся некоторые данные по разделению светофильтруюего и фотохимического действия с тем, чтобы проиллюстрировать слуи различного соотношения между этими составляющими. Исследовась следующие вещества, введенные в натрийбутадиеновый каучук, содержащий противостарителя: дибутилдитиокарбамат никеля, являюийся очень сильным противосветостарителем, фенил-β-нафтиламин— тосенсибилизатор в этой системе [6] и фталоцианат меди — голубой аситель, у которого можно было предполагать наличие скрытого фотонсибилизирующего действия. Облучение тонких пленок каучука проводилось монохроматическим светом с длиной волны 365 и 578 mμ. фективность действия света определялась по величине условного атического модуля, измеряемого через 30 мин. после нагружения енки [7].

Значения удельных коэффициентов поглощения и концентрации испыемых веществ в пленке и светофильтре приведены в таблице.

Испытуемое вещество	E_{365}	E_{578}	c_1, г/л	c_2 (365), г/л	c_2 (578), г/л
Фенил-β нафтиламин	10	—	5,0	2,1	—
Дибутилдитиокарбамат никеля	10,9	0,12	5,0	2,1	5,0
Фталоцианат меди	25,9	24,2	10,0	2,1	2,2
Фенил-β-нафтиламин	(19)	—	5,0	1,7	—

Кинетика изменения коэффициентов поглощения дибутилдитиокарбамата никеля, фталоцианата меди и фенил β-нафтиламина при λ = 365 mμ и λ = 578 mμ в процессе освещения светофильтров с этими ществами светом с λ = 365 mμ и λ = 578 mμ соответственно представна на рис. 1. Из этих данных видно, что коэффициенты поглощения E_{365} и E_{578} для дибутилдитиокарбамата никеля и фталоцианата меди и облучении их соответствующим монохроматическим светом практически изменяются за исследованное время, и что, следовательно, в этих слуях можно применять вышеприведенный расчет c_2 в пленке светофильтра.

Для фенил β-нафтиламина наблюдается вначале резкое увеличение E_{365}, затем его постепенное уменьшение. В связи с этим возможно только иближенное разделение светофильтрующего и химического действия енил β-нафтиламина, для чего можно принять среднее значение E_{365}, вное 19, и соответственно этому значение c_2= 1,7 г/л.

Результаты испытаний представлены на рис. 2—6. При рассмотрении иведенных данных следует иметь в виду, что СКБ слабо поглощает ет с λ = 365 mμ [9] и не поглощает свет с λ = 578 mμ; следовательно, оявления оптического защитного действия исследованных веществ

можно было ожидать только для $\lambda = 365$ mμ. Действительно, в эт условиях явное оптическое защитное действие наблюдается у дибути дитиокарбамата никеля (рис. 2) и фталоцианата меди (рис. 3) и скрытое у фенил-β-нафтиламина (рис. 4) *. Во всех этих случаях при облучен

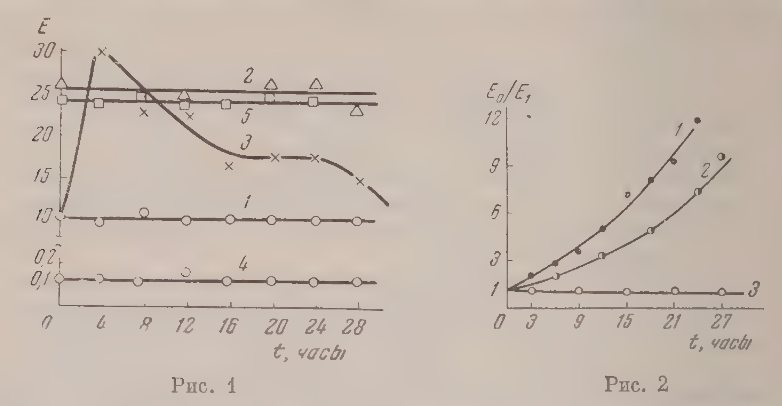


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Кинетика изменения E_{365} при облучении светом с $\lambda = 365$ mμ для: *1* — дибутилдитиокарбамата никеля; *2* — фталоцианата меди и *3* — фенил-β-нафтиламина; E_{578} при облучении светом с $\lambda = 578$ mμ для: *4* — дибутилдитиокарбамата никеля и *5* —фталоцианата меди

Рис. 2. Изменение условного модуля пленки СКБ с дибутилдитиокарбаматом никеля при облучении светом с $\lambda = 365$ mμ; *1* — СКБ через светофильтр СКБ; *2* — СКБ через светофильтр СКБ + 0,21 % дибутилдитиокарбаматао никеля; *3* — СКБ с 0,5% дибутилдитиокарбамата никеля через СКБ

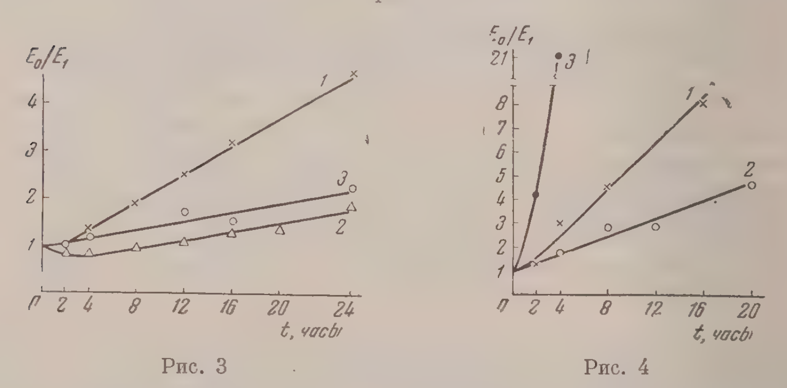


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Изменение условного модуля пленки СКБ с фталоцианатом меди при облучении светом с $\lambda = 365$ mμ: 1 — СКБ через светофильтр СКБ; *2* —СКБ через светофильтр СКБ с 0,21% фталоцианата меди; *3*—СКБ с 1% фталоцианата меди через светофильтр СКБ

Рис. 4. Изменение условного модуля пленки СКБ с фенил-β-нафтиламином при облучении светом с $\lambda = 365$ mμ: *1* — СКБ через светофильтр СКБ; *2* — СКБ через светофильтр СКБ с 0,21% фенил-β-нафтиламина; *3* — СКБ с 0,5% фенил-β-нафтиламина через светофильтр СКБ

пленки СКБ через соответствующий светофильтр (кривая *2*) наблюдается более медленное изменение модуля, чем у контрольной пленки (кривая *1*). При резком возрастании поглощения СКБ в области короткого ультрафиолета наблюдалось явное защитное действие и у фенил-β-нафтиламина [8].

---

* Опыты ставились при c_2 фенил-β-нафтиламина, равной 2,1 *г/л*. При $c_2 = 1{,}7$ *г/л* кривая *2* (рис. 4) расположится выше, чем в первом случае, но ниже кривой *1*.

При облучении СКБ светом с $\lambda = 578$ mμ оптическое защитное действие добавок не имело места (кривые *1* и *2* на рис. 5 и 6 совпадают), проявлялось только их фотохимическое действие. Как видно из рис. 5, фталоцианат меди вызывает фотосенсибилизацию СКБ (кривая *3* расположена выше кривой *1*), а из рис. 6 видно, что дибутилдитиокарбамат никеля способствует фотодеструкции СКБ (кривая *3* идет вниз, условный модуль СКБ при освещении уменьшается).

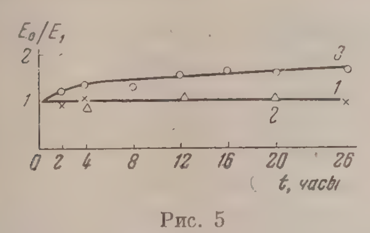


Рис. 5

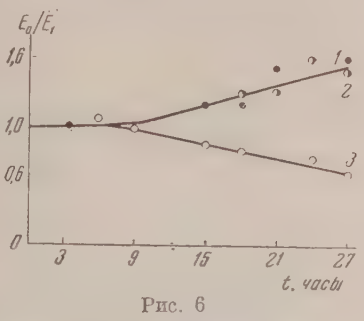


Рис. 6

Рис. 5. Изменение условного модуля пленки СКБ с фталоцианатом меди при облучении светом с $\lambda = 578$ mμ: *1* — СКБ через светофильтр СКБ; *2* — СКБ через светофильтр СКБ с 0,22% фталоцианатом меди; *3* — СКБ с 1% фталоцианата меди через светофильтр СКБ

Рис. 6. Изменение условного модуля пленки СКБ с дибутилдитиокарбаматом никеля при облучении светом с $\lambda = 578$ mμ: *1* — СКБ через светофильтр СКБ; *2* — СКБ через светофильтр СКБ с 0,5% дибутилдитиокарбамата никеля; *3* — СКБ с 0,5% дибутилдитиокарбамата никеля через светофильтр СКБ

Наибольший интерес представляют результаты по облучению СКБ с фталоцианатом меди светом с $\lambda = 365$ mμ. В этом случае структурирование СКБ происходит быстрее при наличии оптического и фотохимического действия фталоцианата меди (рис. 3, кривая *3*), чем в отсутствие его фотохимического действия (рис. 3, кривая *2*). Это свидетельствует о том, что фталоцианат меди при $\lambda = 365$ mμ обладает скрытым сенсибилизирующим действием.

Указанные экспериментальные данные иллюстрируют некоторые возможности предложенного метода.

Для установления строго количественных соотношений между светофильтрующей и фотохимической составляющей в действии добавки, очевидно, нужно пользоваться характеристикой, имеющей более четко выраженный физический смысл, чем статический модуль, например определять кинетику поглощения кислорода, изменения равновесного модуля и т. д.

Выводы

1. Предложен метод количественного разделения светофильтрующего и фотохимического действия добавок при облучении систем монохроматическим светом.

2. Показано существование скрытого фотосенсибилизирующего действия и возможность его обнаружения при количественном разделении светофильтрующего и фотохимического действия.

Институт резиновой промышленности
Москва

Поступила
4. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, Ж. резин. пром-сти, 6, 11, 1931.
2. Bondi, Rev. gén. caout., 11, 9, 1934.
3. Ю. С. Зуев, А. С. Кузьминский, Старение и утомление каучуков и резин и повышение их стойкости, Сборник, Госхимиздат, стр. 157, 1955.

4. Ю. С. Зуев, Тр. НИИРП, сб. 5, Госхимиздат, 1958.
5. Ю. С. Зуев, А. С. Кузьминский, Докл. АН СССР, 90, № 6, 1953.
6. Ю. С. Зуев, А. Ф. Постовская, А. С. Кузьминский, Тр. НИИП сб. 3, Госхимиздат, 1956.
7. Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Тр. НИИРП, сб. 2, Госхимиздат, 1955.
8. Ю. С. Зуев, А. С. Кузьминский, Коллоидн. ж., 13, 436, 1951.
9. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучу и резин, Госхимиздат, 1957, стр. 142.

ON THE SEPARATION OF THE PHOTOCHEMICAL AND LIGHT FILTERING EFFECTS AND ON LATENT PHOTOSENSITIZATION

Yu. S. Zuev

Summary

A method has been proposed for quantitatively separating the light filtering a photochemical action of additions to polymers on irradiating the system with mor chromatic light. The existence of the phenomenon of latent sensitization has been demor trated and it has been shown capable of detection with the aid of the proposed metho The method may be used to establish clear relationship between the structure compounds and photochemical activity in various systems.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXII 1958 № 10

ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА В АЦЕТИЛЕН В ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ ДУГЕ*

I. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ

Е. Н. Еремин, Н. И. Кобозев и Б. Г. Людковская

Реакция превращения метана в ацетилен при высоких температурах и в электрических разрядах имеет большое практическое значение, в связи с чем, по-видимому, ей было уделено значительное внимание исследователей. С практической и теоретической точек зрения наиболее существенными из возникавших при этих исследованиях вопросов является влияние на материальные и энергетические выходы ацетилена таких факторов, как давление, сила тока разряда и состав исходного газа. При этом в последнем случае подразумевается главным образом влияние водорода как разбавителя, во-первых, наиболее доступного и, во-вторых, естественно образующегося в ходе самой реакции. Влияние первых двух факторов, т. е. давления, силы тока, непосредственно связано с характером действия на метан различных форм электрического разряда, т. е. в первую очередь тихого, тлеющего и дуги. В связи с этим на основании более ранних работ [1—3] можно сделать вывод, что тихий разряд, типа разряда в озонаторе Сименса, совсем неэффективен в отношении образования ацетилена. В тлеющем разряде при низких давлениях (2—5 *мм* рт. ст.) и силах тока 75—220 mA образуются жидкие углеводороды, например бензол, а ацетилен появляется лишь в очень малых количествах. При более высоких давлениях (40—50 *мм*) и малых силах тока в продуктах реакции появляются этан, пропан и этилен. В отношении же образования ацетилена тлеющий разряд становится сравнительно эффективным при повышенных силах тока. Д. К. Коллер [4], работая с тлеющим разрядом, нашел оптимальное давление, равное 90—100 *мм* при силе тока 100 mA. В более позднее время малая эффективность разряда при низких давлениях и малых силах тока отмечена в работах Е. Н. Еремина, М. З. Альтшуллера, З. И. Кирьяшкиной и В. В. Игонина [5], а также А. Б. Ценципер [6].

Таким образом, обсуждая влияние давления и силы тока на эффективность разряда на реакцию образования ацетилена из метана, следует различать влияние этих величин, с одной стороны, на форму разряда, а с другой — их влияние на ход реакции в пределах данной формы. В наиболее полных и систематических работах раннего периода, выполненных Н. П. Божко с сотрудниками [7—9], было показано, что наиболее эффективным разрядом является высоковольтная дуга с холодными электродами. Именно с этой формой разряда Н. П. Божко получил лучшие из опубликованных в широкой печати показателей процесса, выражающиеся концентрацией ацетилена в продуктах реакции 17,1% (по объему) при расходе энергии 13,7 *квт-ч/м*^{3} C_2H_2. Эти показатели получены при давлении 35 *мм*, т. е. значительно более низком, чем упомянутое ранее «оптимальное» давление Коллера. Поэтому целесообразно обсуждать влияние перечисленных факторов на ход реакции образования

* Экспериментальные данные получены в Государственном институте азотной промышленности.

ацетилена из метана, ограничиваясь проведением ее в высоковольтн дуге.

В работе Е. Н. Еремина [10, 16], изучавшего процесс в высоковол ной дуге переменного тока на укрупненной установке при давлени от 40 до 150 *мм* в широком, по сравнению с прежними, интервале из нения силы тока (от 0,5 до 5,5 А), было показано, что сила тока са по себе никакой роли не играет, и ход реакции (т. е. концентрация а тилена, общее превращение метана и т. д.) полностью определяется зн чением удельной энергии *. Это позволяет исключить влияние силы то из дальнейшего рассмотрения.

Влияние давления подробно изучалось, во-первых, в цитированн работах Божко. Н. П. Божко и И. А. Косякова [8] пользуются понят «предельной концентрации ацетилена», означающим концентрацию ац тилена в продуктах реакции, при которой зависимость «% C_2H_2— мо ность разряда» теряет линейный характер и изгибается в сторону оси аб цисс. Концентрации ацетилена выше «предельной» могут быть получен но это сопровождается существенным увеличением расхода энерги Авторы дают для зависимости предельной концентрации от давлен выражение

$$[C_2H_2]_{\text{пред}} = \frac{A}{\sqrt{P}},$$

где, если $[C_2H_2]$ выражено в объемных процентах, а P — в *мм* рт. ст постоянная A равна 110. Таким образом «предельные» концентрации ац тилена при давлениях 35, 100 и 760 *мм* должны быть соответственно ра ны 18,6; 11 и 4%. Как мы увидим, с количественной стороны это соотн шение не отражает действительного положения вещей, однако с кач ственной точки зрения выражаемая им тенденция, по-видимому, пра вильна.

В работе [5] влияние давления изучалось в статической систем причем при давлениях 35, 100 и 150 *мм* были получены максимальны концентрации ацетилена, соответственно равные 17,7; 14,8 и 12,4% Эти числа свидетельствуют о том, что в сложной совокупности процессо образования и разложения ацетилена в условиях многократной цирку ляции газа через разряд отношение скоростей первого процесса к ск рости второго увеличивается с понижением давления. Приближенна количественная оценка этого отношения дала для указанных давлени значения 48,4; 25,2 и 16,7. Таким образом ясна одна из причин ухудше ния практически достижимых выходов ацетилена — при повышении да ления уменьшается устойчивость ацетилена и увеличиваются трудност обеспечения условий его сохранения. Эти условия не были соблюден в возможной мере и при ранее упоминавшейся работе [10] с укрупненно установкой, что делало практически невозможным ведение процесс уже при давлении 150 *мм* и больших силах тока. Тем не менее, в этой ра боте из опытов при низких давлениях во всем использованном интервал сил тока (от 0,5 до 5,5 А) и опытов при более высоких давлениях с мало силой тока (0,5 А) был сделан вывод об отсутствии значительного влияни давления (от 40 до 150 *мм*) на общую скорость превращения метана и вы ходы ацетилена.

Таким образом вопрос о влиянии давления на скорость превращени метана и максимально достижимые выходы ацетилена в дуге не мог счи таться выясненным. В особенности же это касается давлений порядк

---

* Понятие «удельная энергия» (U/v) — отношение мощности разряда к часовом расходу газа при нормальных условиях, введено в изучение кинетики реакции в элек трических разрядах С. С. Васильевым, Н. И. Кобозевым и Е. Н. Ереминым [11]. По названием «параметр q» оно применялось также Д. К. Коллером [4]. О физическо смысле удельной энергии и ее влиянии на степень превращения метана см. такж статью Е. Н. Еремина [16].

осферного и выше, когда дуга при больших силах тока приближается свойствам к «горячему упругому стержню» [12], проникновение газа оторый весьма сильно затруднено. Поэтому, если не приняты специальe меры, большая часть газа может не попадать в зону разряда, что внеш- скажется на снижении скоро- общего превращения метана.

В связи с обсуждаемым вопро- м представляет интерес остано- ться на влиянии давления на же реакцию при проведении ее сто термическим путем, скажем, трубке с внешним обогревом, м более что в дуге при атмос- рном давлении реакция также, роятно, идет термическим пу- м. Кинетическая обработка ре- льтатов Руддера и Бидермана 13], выполненная авторами [14] астоящей работы, привела к за- лючению о двенадцатикратном скорении общего превращения етана при снижении давления от 60 до 88 *мм* (1500°).

В настоящем сообщении при- одятся некоторые результаты, олученные при проведении реак- ии в высоковольтной дуге пере- енного тока при различных дав- ениях, а именно, от 70 *мм* до авлений, несколько превышаю- их атмосферное.

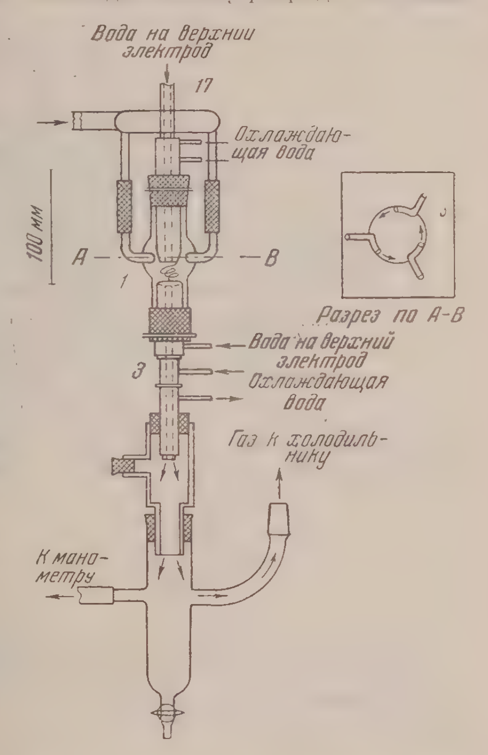


Рис. 1. Реактор. *1* — кварцевый сосуд; *2* и *3* — электроды, *17* — распределительное кольцо

В работе был использован реакци- онный сосуд, конструкция которого схематически представлена на рис. 1. Газ вводится в шарообразную часть ($d = 50$ *мм*) реактора *1* по трем танген- циально расположенным трубкам из общего распределительного кольца *17*; вследствие этого газ получает быстрое вращательное движение, продолжающееся в канале нижнего электрода *3*. Разряд переменного тока, образующийся между верхним высоковольтным электродом *2* и нижним заземленным, втягивается вихревым потоком газа в канал нижнего электрода, где в основном и протекает реакция. Описанная конструкция реактора обеспечивает условия, соблюдение которых необходимо для успешного проведения процесса превращения метана в ацетилен при давлениях порядка атмосферного. А именно: 1) принудительный ввод углеводорода в зону разряда; 2) достаточную глубину превращения метана за один проход через зону реакции при времени контакта порядка 0,001 сек.; 3) отсутствие циркуляции продуктов реакции в объеме реактора и быстрый вывод их из реактора; 4) удаление из реактора, вместе с газообразными продуктами реакции, сажи, образующейся при реакции.

В примененной конструкции канал нижнего электрода, охлаждаемый снаружи проточной водой, имел диаметр 5 *мм* и длину 157 *мм*, что при общем расходе метана 900 *л/час* и температуре газа 2000° абс. соответствует времени пребывания газа в канале около 0,002 сек.

Дальнейшим условием устойчивого и длительного ведения процесса является борьба с образованием угольных наростов на электродах реактора, осуществлявшаяся в данной работе путем смачивания электродов водой. Для этой цели в канал верхнего электрода и углубление в торце нижнего электрода вводилась в течение опыта вода из капельных воронок *7* и *8* (рис. 2, *а*). На верхний электрод вода подавалась в количестве 0,4 *мл/сек*, а на нижний — 3,0 *мл/сек*. При пониженных давлениях опыты проводились без смачивания электродов.

Общая схема установки приведена на рис. 2, *а* и понятна без дальнейших пояснений. В опытах при пониженных давлениях установку дополняли форвакуумным насосом, приключавшимся после газовой пипетки *11*. На рис. 2, *б* показана схема электрической части установки. Анализ как исходного саратовского газа, так и продуктов

реакции выполняли обычным способом при помощи газоанализатора ВТИ, при
ацетилен поглощали раствором 20 г цианистой окиси ртути в 100 мл 2 N раств
NaOH, а этилен — H_2SO_4 удельного веса 1,84, активированной добавкой 1—1,
Ag_2SO_4. Кроме того, определяли CO_2(+ HCN), CO, O_2, CH_4. Из результатов анал

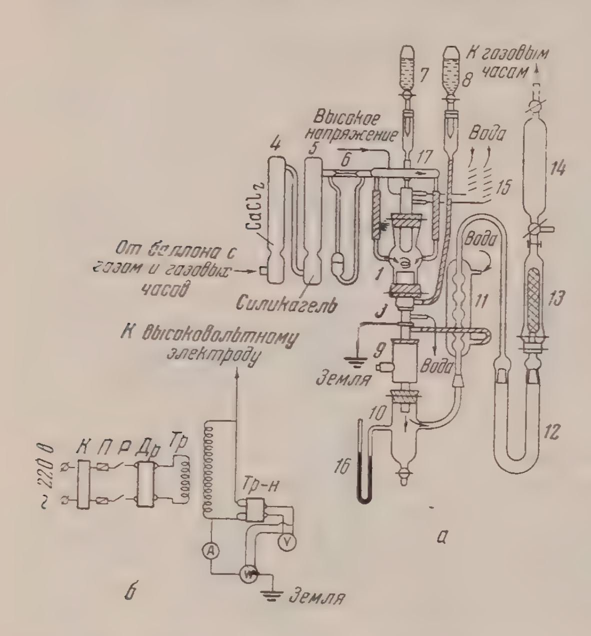


Рис. 2. *а* — общая схема ус
новки. *1* — реактор; *2* и *3*
электроды; *4* и *5* — колон
6 — реометр; *7* и *8* — капе
ные пипетки, *9* — переходн
тройник; *10* — водоприемн
11 — холодильник; *12* — пе
ходные дужки; *13* — рукавн
сажевый фильтр; *14* — газов
пипетка; *15* — спирали д
подвода воды к высоковол
ному электроду; *16* — ман
метр; *17* — распределительн
кольцо; *б* — схема электр
ческой части установки. *k*
электромагнитный контакто
П — предохранители; *р* — р
бильник, *Др* — регулирово
ный дроссель; *Тр* — тран
форматор (220, 7500, 15000
5 и 2,5 А), *А* — амперметр Э
на 2,5 и 5 А, *Тр-н* — трансфо
матор напряжения AEG ти
vwp — 20, *w* — астатически
ваттметр на 5 А и 90 V, *v*
вольтметр

и других измерений вычисляли коэффициент расширения газа вследствие реакции
общий крекинг Δ — долю общего превращения метана, полезный крекинг σ — дол
от превращенного метана, израсходованную на образование ацетилена и этилена, дол
исходного метана, превращенную в окись углерода ρ, и расход энергии α в *квт-ч*/
ацетилена.

Результаты опытов и их обсуждение

Часть результатов опытов представлена в табл. 1 (атмосферное давле ние) и табл. 2 (пониженные давления). На рис. 3 представлены для ра ных давлений графики зависимостей общего крекинга Δ, процентно содержания ацетилена в продуктах реакции и расхода энергии α от удел ной энергии (U/v), выражаемой в данном случае в *вт-ч/л* исходного га при нормальных условиях, или *квт-ч/м*³.

Из рис. 3 видно, что с увеличением удельной энергии растет как общи крекинг, так и концентрация ацетилена в продуктах реакции; однак начиная от значений U/v, равных приблизительно 3—3,5 *квт-ч/м*³, ко центрация ацетилена при атмосферном давлении изменяется сравн тельно мало. В той же области значений U/v расход энергии для опыт при атмосферном давлении проходит через минимум (рис. 3, *в*, верхня кривая). Таким образом для данного давления указанное значение удел ной энергии является оптимальным в условиях наших опытов. Соотве ствующие оптимальные результаты выражаются следующими числам общий крекинг $\Delta = 0,49\%$ $C_2H_2 = 11,9$ и расход энергии $\alpha = \sim 18$- 18,5 *квт-ч/м*³ C_2H_2.

Рис. 3, далее, показывает, что снижение давления позволяет резко улуч шить показатели процесса. При этом некоторое, хотя и незначительно улучшение наблюдается уже при снижении давления до 337—435 *м* Существенное влияние оказывает уменьшение давления ниже 300 *м* рт. ст. Особенно же высоки при равных удельных энергиях степен

Опыты по электрокрекингу концентрированного метана при атмосферном давлении, $P_{общ} = 750-785$ *мм* рт. ст.

№ опытов	Скорость протока газа (0 °C, 760 *мм*) *v*, *л/час*	Содержан. метана в исходном газе, % CH_4	Электрические параметры разряда				Расширение β	Состав конечного газа по основным компонентам (% по объему)					Показатели процесса			
			Сила тока *I*, A	Напряжение, *E*, V	Мощность *U*, *квт*	Удельная энергия $\frac{U}{v}$, *вт-ч/л*		C_2H_2	C_2H_4	H_2	CH_4	CO	Общий крекинг Δ, %	Полезный крекинг σ, %	Превращение до CO ρ, %	Расход энергии α, *квт-час/м*³ C_2H_2
361	285	96,7	0,405	2100	0,595	2,09	1,50	5,60	0,5	39,1	44,8	5,8	30,5	62,0	9,0	24,8
377	575	93,0	1,00	2140	1,50	2,61	1,41	10,2	1,2	41,9	39,5	0,4	40,2	86,0	0,6	18,0
379	543	93,0	1,00	2100	1,47	2,71	1,40	10,4	0,8	46,2	38,0	1,0	42,6	79,4	1,5	18,4
383	637	93,0	1,50	1800	1,89	2,97	1,38	11,1	1,1	44,5	39,1	0,5	41,7	86,7	0,7	18,4
442	1045	97,0	2,50	1880	3,29	3,15	1,49	11,7	0,8	50,7	33,6	0,7	48,5	79,0	1,1	18,0
436	786	97,0	2,50	1500	2,62	3,33	1,49	12,0	0,9	51,2	32,7	0,6	49,5	80,7	0,9	18,6
437	750	97,0	2,50	1480	2,59	3,45	1,48	11,8	0,9	50,9	33,6	0,5	48,8	79,5	0,8	19,8
396	573	94,3	2,00	1460	2,04	3,56	1,45	11,8	1,3	50,3	33,4	0,7	48,4	83,5	1,1	19,2
401	707	94,3	2,00	1880	2,63	3,72	1,49	12,5	1,3	53,0	29,9	0,6	52,8	83,1	0,7	19,9
389	613	94,3	2,50	1360	2,38	3,88	1,55	11,7	0,8	51,4	30,3	2,5	50,2	81,9	4,1	21,4
445	837	97,0	2,50	1640	3,36	4,01	1,52	12,1	1,4	54,4	29,2	0,6	54,2	78,5	0,9	21,8
444	885	97,0	2,60	1820	3,72	4,20	1,53	12,2	0,6	53,7	30,4	0,5	52,2	77,2	0,8	22,5

Таблица 2

Опыты по электрокрекингу концентрированного метана при пониженных давлениях

№ опытов	Давление P, *мм* рт. ст.	Скорость протока газа v, *л/час*	Содержан. метана в исходном газе, % CH_4	Электрические параметры разряда: Сила тока I, A	Напряжение E, V	Мощность U, *квт*	Удельная энергия $\frac{U}{v}$, *вт-ч/л*	Расширение β	Состав конечного газа по основным компонентам (% по объему): C_2H_2	C_2H_4	H_2	CH_4	Показатели процесса: Общий крекинг Δ, %	Полезный крекинг σ, %	Расход энергии α, *квт-ч/м*^{3} C_2H_2
496	435	945	91,1	2,50	1480	3,00	3,17	1,41	11,3	0,6	49,1	34,5	46,4	80,0	19,8
494	400	845	91,1	2,50	1400	2,82	3,34	1,45	12,1	0,7	50,2	31,7	49,5	82,3	18,9
486	449	739	91,1	2,25	1700	2,68	3,62	1,51	12,7	0,7	53,2	27,5	54,4	81,5	18,9
487	349	685	91,1	2,50	1440	2,52	3,82	1,48	13,1	0,7	53,3	28,2	54,0	83,4	18,9
492	235	373	91,1	2,50	904	1,32	3,54	1,62	15,4	0,7	62,1	17,6	68,6	83,1	14,2
490	265	484	91,1	2,50	1080	1,86	3,84	1,60	15,0	0,7	62,0	18,5	67,5	81,7	16,1
491	247	434	91,1	2,50	1020	1,74	4,01	1,64	16,1	0,8	61,4	16,7	69,8	87,4	15,1
493	249	396	91,1	2,50	1000	1,62	4,09	1,66	15,2	0,7	62,1	16,1	67,5	86,1	16,2
497	223	346	91,1	2,50	992	1,56	4,51	1,63	15,4	0,8	64,0	16,0	71,1	81,5	17,9
504	144	646	89,7	4,50	692	2,19	3,39	1,55	14,9	1,3	56,0	21,5	62,7	89,0	14,6
505	153	601	89,7	4,50	680	2,28	3,79	1,53	15,5	0,9	57,8	21,4	63,5	88,4	15,9
510	153	519	89,7	4,50	700	2,22	4,28	1,54	16,8	0,9	62,1	17,3	68,4	89,0	16,5
511	133	438	89,7	4,50	680	1,92	4,38	1,58	17,0	0,8	63,1	16,1	71,6	87,8	16,2
507	147	561	89,7	4,50	740	2,58	4,60	1,57	16,0	1,1	58,4	18,9	66,7	90,0	18,2
518	97	541	94,8	2,50	740	1,02	1,88	1,51	13,1	1,5	48,2	31,0	50,6	91,6	9,6
519	97	420	94,8	2,50	652	0,90	2,14	1,50	13,3	0,9	53,7	29,0	54,1	79,2	10,7
520	79	363	94,8	2,50	648	0,90	2,48	1,54	14,6	1,0	55,7	25,7	58,1	87,1	11,0
523	72	321	94,8	2,50	608	0,90	2,80	1,60	14,9	1,3	62,4	19,3	67,4	81,7	11,7
524	72	285	94,8	2,50	624	0,90	3,16	1,65	16,3	1,0	62,3	17,3	69,8	86,3	11,6
525	68	238	94,8	2,50	620	0,84	3,53	1,70	16,6	0,7	63,7	15,2	73,0	84,6	11,2

дего превращения метана и выходы ацетилена при наименьших из пользованных в этой работе давлениях, т. е. при 70—100 *мм* рт. ст. этом случае при $U/v \approx 3{,}5$ процент ацетилена в газе достигает 16,6, общий крекинг — 0,73 при значительно более низком расходе энергии, именно, 11,2 *квт-ч/м*³ C_2H_2 пыт № 525, табл. 2). Мы полагем, что этот результат лучше оминавшегося ранее результата П. Божко, так как достигнут и вдвое большем давлении (8 *мм* вместо 35), причем получние почти равной концентрации цетилена (16,6 вместо 17,1) свяно с затратой меньшей энергии 1,2 вместо 13,7 *квт-ч/м*³ C_2H_2). есьма существенно, далее, что ли при давлении 70—100 *мм* рт.ст. граничиться содержанием в коечном газе 12—13% ацетилена, . е. концентрацией, максимально остижимой при атмосферном давении, то расход энергии сникается приблизительно вдвое, оходя до 9,6 вместо 18—20 *вт-ч/м*³ C_2H_2, затрачиваемых для получения тех же концентраций при атмосферном давлении.

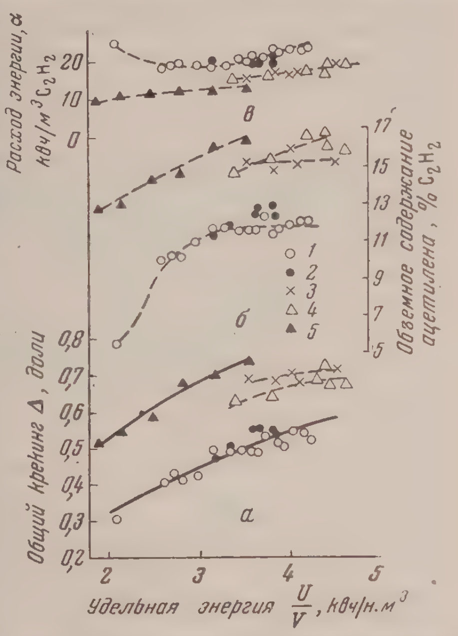


Рис. 3. Зависимость от удельной энергии: *а* — общего крекинга, *б* — концентрации ацетилена в конечном газе и *в* — расхода энергии для разных давлений. *1* — давление ~ 1 *атм*, сила тока 0,4—2,5 А; *2* — давление 435—337 *мм*, сила тока 2,5 А; *3* — давление 300—295 *мм*, сила тока 2,5 А. *4* — давление ~ 150 *мм*, сила тока 4,5 А; *5* — давление 100—70 *мм*, сила тока 2,5 А

Приведенные данные показывают также несоответствие упоминавшегося ранее правила «предельных концентраций» Н. П. Божко экспериментальным данным. Так, например, по Н. П. Божко «предельная» концентрация при атмосферном давлении равна всего 4%. Однако, как видно из рис. 3,*б* и *в*, минимальный расход энергии отвечает концентрации ацетилена около 12%, т. е. величине, в три раза превышающей указанную «предельную».

Итак, ведение процесса превращения метана в ацетилен при пониженных давлениях более выгодно как с энергетической точки зрения, так и с точки зрения дальнейшего разделения или иного использования продуктов реакции, содержащих ацетилен в более высокой концентрации.

Представляет интерес рассмотреть полученные результаты с кинетической точки зрения. Как было показано ранее [15, 11], превращение метана при действии высокой температуры, а также и в разряде удовлетворительно описывается следующей формально-кинетической схемой *:

$$CH_4 \xrightarrow{k_1} C_2H_2, \quad CH_4 \xrightarrow{k_2} C + H_2, \quad C_2H_2 \xrightarrow{k_1} C + H_2$$

* Более подробно применимость этой схемы рассмотрена в других работах. В данной работе для полного суждения о ее применимости экспериментальных данных недостаточно.

Однако применявшийся прежде способ написания уравнений привод для реакций в разряде к выводу о том, что кинетические константы я ляются функцией мощности и что более постоянным оказывается отн шение констант к мощности разряда [6, 10].

Как показано Е. Н. Ереминым [16], более детальное рассмотрен возникающих здесь соотношений позволяет выразить общую степе превращения метана (общий крекинг — Δ) в виде функции удельн энергии:

$$\Delta = 1 - e^{-(k_1+k_2)U/N_0}, \quad (1)$$

где U — мощность разряда, а N_0 — количество метана (в молях или др гих единицах), поступающее в зону реакции в единицу времени. Если заменить объемным расходом метана в единицу времени v, приведенны к нормальным условиям, формула (1) перепишется в виде:

$$\Delta = 1 - e^{-(k_1+k_2)U/v}. \quad (2)$$

При этом величина U/v совпадает по размерности с ранее упоминавшейс удельной энергией и выражается в *вт-ч/л* или *квт-ч/м*^{3}. Физический смыс и размерность кинетических констант ясны из соотношения (1) — эт количество метана, реагирующее на единицу затраченной энергии пр $\Delta = 0$. Иными словами, эти константы являются мерой энергетическо эффективности химического действия разряда.

На рис. 3, *а* кривые *1* (для атмосферного давления) и *5* (для давлени 70—100 *мм*) построены по формуле (2) с соответственными значениями сум мы констант $k_1 + k_2$, равными 0,196 и 0,373 *м*^{3}/*квт-ч* *. Видно, что рассчи танные кривые вполне удовлетворительно описывают экспериментальны данные, и что сумма констант или энергетическая эффективность разряд для пониженного давления почти вдвое больше по сравнению с атмосфер ным явлением. Следовательно, и с этой точки зрения очевидна значи тельная (приблизительно в два раза) активация метана при указанном понижении давления.

Как уже упоминалось, подобное же явление имеет место и при чисто термическом проведении реакции при высоких температурах. Это, не сомненно, указывает на общность механизмов превращения метана в вы соковольтной дуге и при высокотемпературном пиролизе. Предполагая вернуться к этому механизму в специальной статье, укажем здесь, что понижение давления может способствовать более успешному исполь зованию радикалов и атомов, возникающих при первичном распаде ме тана по схеме:

$$CH_4 \rightarrow CH_3 + H,$$

в общем цепном превращении метана. Повышение давления ускоряет процесс обратной рекомбинации.

В заключение следует указать, что абсолютные значения расходов энергии, полученные в настоящей работе, не следует рассматривать в качестве предельно достижимых. Они получены в аппарате весьма малого объема и малой производительности. Так, объем канала нижнего электрода, охлаждаемого снаружи водой и являющегося основной зоной реакции, составляет всего около 3 *мл*. В этом объеме развивалась мощность, достигавшая нескольких (почти четырех в опыте № 444 табл. 1) киловатт. Конечно, непроизводительные потери энергии в этих условиях весьма значительны. Они, несомненно, могут быть снижены при переходе

* В работах [10, 16] с укрупненной установкой, т. е. с аппаратурой, резко отличавшейся от описанной в настоящей статье, было получено для давлений 40—150 *мм* значение $k_1 + k_2$, равное 0,343 *м*^{3}/*квт-ч*. Такое близкое совпадение энергетических эффективностей указывает, что сумма $k_1 + k_2$ действительно может рассматриваться в качестве постоянной, характеризующей процесс в разряде при данных физико-химических условиях (давление, высоковольтная дуга).

аппаратам больших размеров и производительности. Поэтому приводимые здесь значения расходов энергии следует рассматривать как относительные. В то же время нет оснований ожидать существенного изменения других показателей (ΔU % C_2H_2) при переходе к аппаратуре большего масштаба.

Выводы

1. В реакторе особой конструкции изучалась реакция превращения метана в ацетилен в высоковольтной дуге переменного тока при давлениях 0,1—1 *атм*.

2. Показано, что уменьшение давления в указанных пределах резко активирует реакцию. Активация выражается в увеличении при равных удельных энергиях степени общего превращения метана и концентрации ацетилена, а также в снижении расхода энергии.

3. При помощи предложенного ранее [16] метода кинетической обработки результатов показано, что при уменьшении давления от атмосферного до 70—100 *мм* энергетическая эффективность высоковольтной дуги в отношении изучаемой реакции возрастает в два раза.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
4. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Fischer u K. Peters, Brennstoffchemie, **10** (6), 108, 1929.
2. K. Peters u A. Pranscike, Brennstoffchemie, **11** (12), 239, 1930.
3. K. Peters u O. Wagner, Z. physik. Chemie, A, **153**, 161, 1931.
4. Д. К. Коллер, Химия твердого топлива, 7, 803, 1936.
5. Е. Н. Еремин, М. З. Альтшуллер, З. И. Кирьяшкина и В. В. Игонин, Ж. прикл. химии, **20**, 5, 1947.
6. А. Б. Ценципер, Диссертация, Москва, 1954.
7. Н. П. Божко и Д. Л. Оршанский, Химия твердого топлива, **7**, 59, 1936.
8. Н. П. Божко и И. А. Косякова, Ж. прикл. химии, **11**, 48, 1938.
9. Н. П. Божко, Сборник к 20-летию ГИПХ, 306, 1939.
10. Е. Н. Еремин, Докт. диссертация, раздел 1, Москва, 1950. Химическая промышленность, № 2, 1958.
11. С. С. Васильев, Н. И. Кобозев и Е. Н. Еремин, Ж. физ. химии, **7**, 619, 1936.
12. А. Энгель и М. Штенбек, Физика и техника электрического разряда в газах, **2**, 167, ОНТИ, М.—Л., 1935.
13. Rudder et Biedermann, Bull. Soc. Chim., **47**, 704, 1930.
14. Н. И. Кобозев и Е. Н. Еремин, ДАН СССР, **33**, 223, 1941.
15. Н. И. Кобозев, Л. И. Каштанов и С. М. Кобрин, Ж. общ. химии, **5**, 143, 1934.
16. Е. Н. Еремин, Ж. физ. химии (принята к печати).

THE CONVERSION OF METHANE TO ACETYLENE IN THE HIGH VOLTAGE ARC

I. THE EFFECT OF PRESSURE

E. N. Eremin*, *N. I. Kobozev* and *B. G. Ludkovskaya

Summary

The conversion of methane to acetylene in an alternating current high voltage arc has been studied at pressures 0.1—1.0 *atm* in an especially designed reactor. It has been shown that within the above range decrease in pressure sharply activates the reaction. The activation at equal specific power consumption is manifested in an increase in the over-all conversion of methane and in the concentration of acetylene, as well as in the decrease in over-all power consumption. With the aid of the previously suggested kinetic method of data treatment it has been shown that on lowering the pressure from atmospheric to 70—100 *mm* the power effectivity of the high voltage arc with reference to the reaction increases twofold.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 1

АКТИВИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТА КОБАЛЬТА НА КАТАЛИ[З] H_2O_2 ХРОМАТАМИ НАТРИЯ

Г. Л. Петрова и Г. А. Богданов

Известно, что соли хрома оказывают каталитическое действие на распад H_2O_2 [1].

Каталитическая активность солей хрома возрастает в присутствии солей элементов подгруппы железа.

В предыдущих наших статьях [2, 3] приведены результаты исследования каталитического разложения перекиси водорода одним хроматом натрия и при сопряженном его действии с сульфатом никеля.

В данной работе было изучено активирующее действие сульфата кобальта на катализ перекиси водорода в кислой среде хроматом натрия, и для сравнения проведены некоторые наблюдения активирующего влияния сульфата железа.

Экспериментальная часть

Методика проведения кинетических опытов была описана ранее [2, 3].

Каталитический распад H_2O_2 при совместном действии солей хрома и кобальта является гомогенным. Реакционная смесь окрашена в начале процесса в коричнево-фиолетовый цвет, затем, по мере уменьшения концентрации перекиси водорода, вследствие ее разложения, интенсивность коричнево-фиолетового окрашивания ослабевает, цвет переходит в желто-розовый.

При проведении опытов растворы катализаторов вводились в реакционную смесь последовательно: сначала $CoSO_4$, затем, после установления температурного равновесия, Na_2CrO_4.

Во всех случаях объем реакционной смеси равнялся 24 *мл*, из которых — 20 *мл* раствора H_2O_2 и по 2 *мл* каждого из растворов катализаторов.

Таблица 1

Температура, °C	$\frac{v_{Cr+Ni}}{v_{Cr}}$	$\frac{v_{Cr+Co}}{v_{Cr}}$
15	1,3	1,8
25	1,2	1,2
35	1,5	2,6
45	1,9	4,1
55	2,0	6,8

Результаты опытов представлены на рисунках.

На рис. 1 представлены результаты исследования относительной каталитической активности одного хромата натрия и совместного присутствия его с солями элементов подгруппы железа.

Кривые *1, 2, 3, 4, 5*, изображенные сплошными линиями, иллюстрируют действие одного хромата натрия при температурах, соответственно равных 15, 25, 35, 45 и 55°.

Кривые *1′, 2′, 3′, 4′, 5′*, представленные пунктиром, отображают совместное влияние двух катализаторов $Na_2CrO_4 + NiSO_4$; кривые *1″, 2″, 3″, 4″, 5″*, отмеченные точками, отвечают сопряженному действию $Na_2CrO_4 + CoSO_4$ при тех же температурах.

Все опыты выполнены при следующих условиях: $c_{H_2O_2} = 0{,}16$ *M*; $c_{H_2SO_4} = 0{,}00125$ *M*; $c_{Cr} = 0{,}005$ *M*; $c_{Ni} = 0{,}01$ *M*; $c_{Co} = 0{,}01$ *M*.

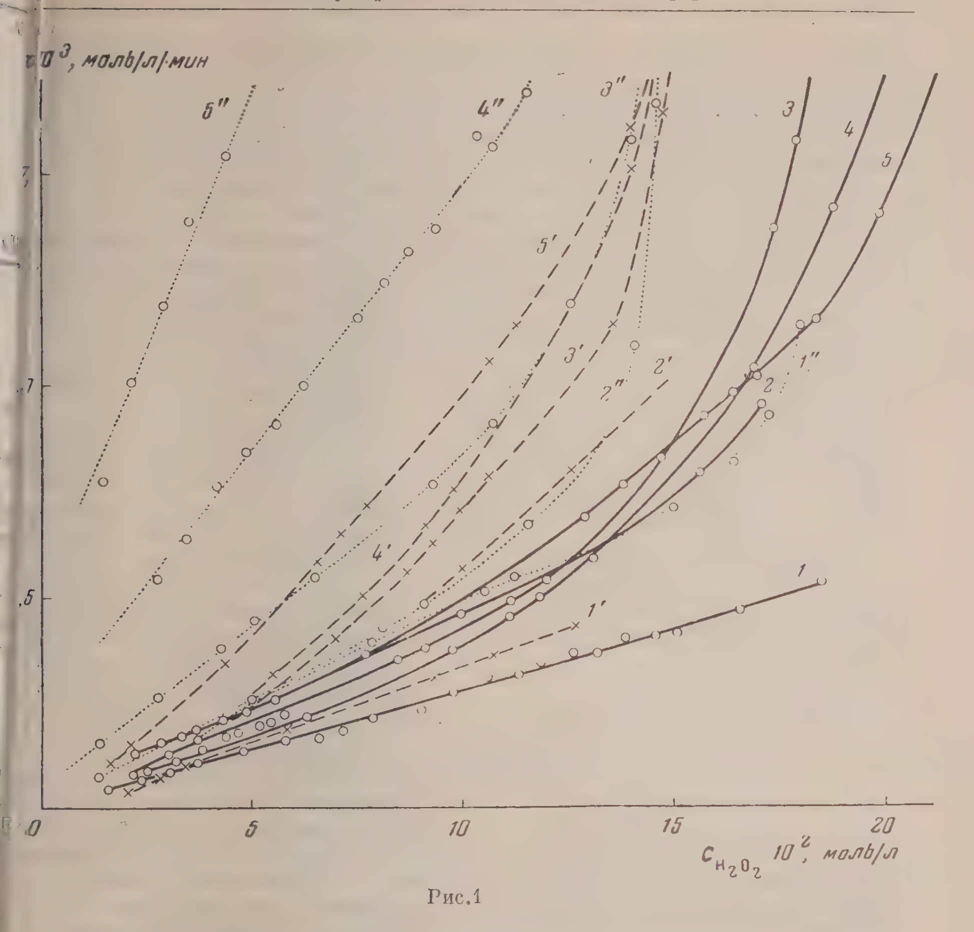


Рис.1

В табл. 1 сравниваются относительные средние скорости распада перекиси водорода под влиянием вышеуказанных катализаторов; скорость распада H_2O_2 при действии одного хромата натрия условно принята за единицу.

Анализ кривых и данные таблицы позволяют сделать следующие выводы.

1. Кинетика каталитического разложения перекиси водорода одним хроматом натрия имеет некоторое сходство с кинетикой катализа H_2O_2 в присутствии Na_2CrO_4 и солей никеля или кобальта.

2. Скорость распада перекиси водорода возрастает от прибавления к хромату натрия в качестве активатора сульфата никеля или кобальта, причем наибольшее каталитическое действие оказывает присутствие соли кобальта.

3. Чем выше температура, тем больше разница в каталитическом влиянии одним хроматом натрия и при сопряженном его действии с солями никеля и кобальта, т. е.

$$d\,\frac{v_{Cr+Ni}}{v_{Cr}}\Big/ dT > 0 \quad \text{и} \quad d\,\frac{v_{Cr+Co}}{v_{Cr}}\Big/ dT > 0.$$

Особенно наибольшее активирующее влияние соли кобальта проявляется при 45 и 55°. Напротив, при 25° промотирующее влияние солей никеля и кобальта одинаково и является наименьшим.

Еще большее каталитическое действие на распад перекиси водорода оказывают соли железа, которые сами по себе, отдельно взятые, катали-

зируют распад H_2O_2 *. Таким образом, активирующее действие сол элементов подгруппы железа возрастает с уменьшением номера элеме в системе Д. И. Менделеева.

Как и в прежних работах, первая серия опытов была посвящена изу нию влияния начальной концентрации субстрата на скорость катали

Начальная концентрация перекиси водорода изменялась в предел от 0,08 до 0,40 *М*, опыты проведены при $c_{H^+} = 0{,}00125$ *М* и 15°.

Эта серия опытов привела к выводу, что кинетическое течение пр цесса распада перекиси водорода почти не зависит от исходной конце трации субстрата: кривые, полученные с разными концентрациями H_2C практически накладываются друг на друга, лучшее совпадение кривь наблюдается в области мал концентраций перекиси вод рода.

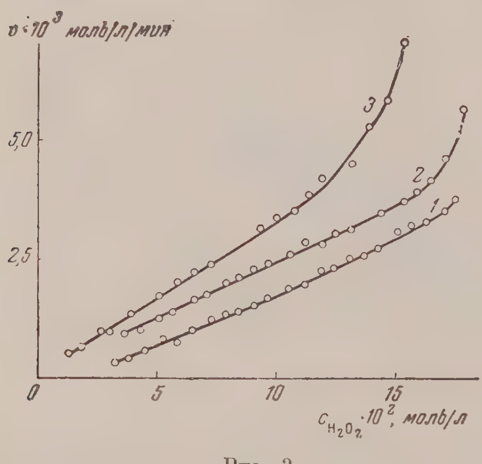


Рис. 2

Установленная закономе ность указывает на то, что пр межуточные соединения обр зуются мгновенно и обратим

В л и я н и е к о н ц е н т р а ц и и $CoSO_4$ н а с к о р о с т ь к а т а л и з а. По данным имеющимся в литературе, со кобальта, а именно: $CoSO_4$ ко центрации 0,02 *М* и $Co(C_2H_3O_2)$ концентрации 0,005—0,05 *М* условно нейтральной среде ка тализируют распад перекис водорода; наибольшей катали тической способностью обла дает уксуснокислый кобальт [4]

Робертсон изучал ускоряющее действие хлорида кобальта на распа H_2O_2 бихроматом калия. Автор установил, что активация является ло гарифмической функцией от количества прибавленного $CoCl_2$ [5].

Наши опыты, проведенные в кислой среде с одним сульфатом ко бальта в условиях: $c_{H_2O_2} = 0{,}17$ *М*; $c_{H_2SO_4} = 0{,}00125$ *М*; $c_{CoSO_4} = 0{,}03$ *М*, показали, что при 25° за 25 мин. выделилось только 0,5 *мл* кислорода, при 35° за 11 мин. выделился 1 *мл* O_2, а при 45° 1 *мл* кислорода выделяется за 6 мин.

Таким образом, в указанных условиях один сульфат кобальта проявляет небольшую каталитическую активность в отношении перекиси водорода; реакционная смесь — розового цвета и гомогенна. С ростом температуры каталитическое влияние возрастает.

На рис. 2 приведены результаты опытов с различными концентрациями сульфата кобальта при 15°; $c_{Cr} = 0{,}005$ *М*; $c_{H_2SO_4} = 0{,}00125$ *М* и $c_{H_2O_2} = 0{,}18$ *М*.

Кривым *1*, *2*, *3* соответствуют концентрации кобальта: 0,005, 0,01 и 0,03 *М*.

Из рисунка видно, что распад H_2O_2 при любой концентрации соли кобальта на значительном протяжении идет приблизительно по уравнению первого порядка.

При увеличении концентрации соли кобальта в два раза от 0,005 до 0,01 *М* скорость катализа перекиси водорода возрастает приблизительно в 1,6 раза.

Дальнейшее увеличение концентрации сульфата кобальта до 0,03 *М* меньше сказывается на скорости каталитического разложения H_2O_2;

* Кинетические кривые, изображающие распад H_2O_2 под влиянием солей железа, не представлены.

увеличении концентрации $CoSO_4$ в 6 раз скорость катализа увеличи-тся в 2,2 раза; следовательно, прямой пропорциональности между центрацией катализатора и скоростью реакции не сохраняется.

Количественное влияние концентраций соли никеля и кобальта раз-но: изменение концентрации соли никеля в 10 раз увеличивает ско-сть процесса распада H_2O_2 всего лишь в 1,2 раза [3].

В л и я н и е к о н ц е н т р а ц и и и о н о в H^+ н а п р о ц е с с т а л и з а. Величина pH оказывает сильное и своеобразное влияние скорость течения каталитических процессов [6].

При изменении концентраи ионов водорода активность тализаторов изменяется.

Влияние концентрации кисты при сопряженном действии омата натрия и сульфата кольта иллюстрируется рис. 3.

Поставленные с этой целью ыты выполнены при 15° и $c_{H_2O_2}$ 0,17 M; $c_{Cr} = 0,005$ M; $c_{Co} =$ 01 M.

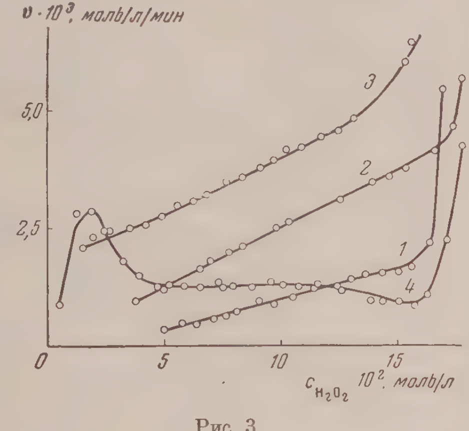


Рис. 3

Для создания кислой среды рименялась серная кислота, концентрация варьировалась т $6{,}25 \cdot 10^{-4}$ до $50{,}00 \cdot 10^{-4}$ M, е. изменялась в 8 раз.

Кинетические кривые *1*, *2*, *4* отвечают концентрациям H_2SO_4, соответственно равным $6{,}25 \cdot 10^{-4}$, $2{,}50 \cdot 10^{-4}$, $25{,}00 \cdot 10^{-4}$, $50{,}00 \cdot 10^{-4}$ M.

При любой концентрации ионов H^+ изучаемый катализ остается омогенным.

Из приведенного рисунка видно, что для всех концентраций водо-одных ионов скорость в самом начале реакции падает и кривые имеют езкие переломы в начале опыта, но в отношении последующего хода кривых данный катализ следует различать при $c_{H^+} < c_{Cr}$ и $c_{H^+} \geqslant c_{Cr}$.

1. При концентрации ионов H^+ от $6{,}25 \cdot 10^{-4}$ до $25{,}00 \cdot 10^{-4}$ M наблю-дается явное увеличение скорости реакции при уменьшении pH среды. При увеличении концентрации кислоты в два раза скорость увеличивается на всем протяжении реакции в среднем приблизительно в 2 раза.

После резкого падения в начале опыта скорость каталитического распада перекиси водорода далее убывает постепенно по наличной концентрации субстрата по прямой линии, соответствующей приблизительно уравнению первого порядка.

2. При последующем увеличении концентрации серной кислоты $c_{H_2SO_4} = c_{Na_2CrO_4} = 0{,}005$ M скорость катализа H_2O_2 после резкого падения в начале реакции постепенно возрастает и затем процесс разложения перекиси водорода протекает приблизительно при постоянной скорости, т. е. наблюдается почти нулевой порядок реакции вплоть до наличной концентрации субстрата $c_{H_2O_2} = 0{,}045$ M, после чего кривая скорости вдруг сразу поднимается, достигая максимума скорости при $c_{H_2O_2} = 0{,}019$ M, и вновь резко падает до нуля; перекись водорода оказывается разложенной количественно.

Дальнейшее увеличение концентрации кислоты в условиях $c_{H^+} \gg c_{Cr}$ вызывает уменьшение скорости реакции.

Таким образом, изменение концентрации ионов водорода привело к переходу кинетического течения процесса от реакции первого порядка к более сложной кривой с резко выраженным максимумом скорости в конце реакции.

Такой своеобразный переход течения каталитического процесса в относительно большой концентрации H_2SO_4 объясняется образовани надхромовых кислот и их преобладающей ролью в катализе.

Следовательно, изменение концентрации ионов H^+ сказывается только на абсолютном значении скорости реакции, но также влияет и характер кинетических кривых, поэтому фактор кислотности игра в этой реакции исключительно большую роль.

Влияние температуры на скорость катал за. Эта серия опытов проводилась при постоянных концентрациях: $c_{H_2O_2} = 0{,}16$ M; $c_{H_2SO_4} = 0{,}00125$ M; $c_{Cr} = 0{,}005$ M; $c_{Co} = 0{,}01$ M; температура изменялась от до 55°.

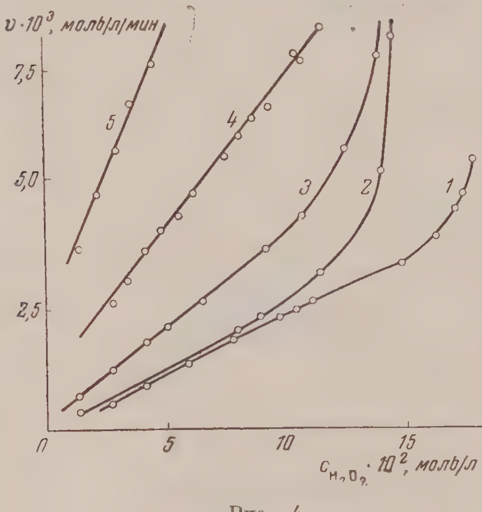


Рис. 4

Общий характер зависимост скорости реакции от температ ры иллюстрируется кинетич кими кривыми *1*, *2*, *3*, *4*, *5* ри 4. Кривые получены при ра ных температурах, отличающи ся друг от друга на 10°.

По правилу Вант-Гоффа пр увеличении температуры на 10 скорость реакции возрастает 2—4 раза.

Катализ перекиси водород одним хроматом натрия и пр совместном присутствии его сульфатом никеля не подчи няется правилу Вант-Гоффа [2, 3].

При внимательном рассматривании кинетических кривых можно сделать заключение, что при данной паре катализаторов наблюдается то же неподчинение классическому правилу Вант-Гоффа при 15 и 25°.

Для всех температур в начале процесса наблюдается падение кривых затем скорость на протяжении почти всего хода реакции падает приблизительно по прямой линии, соответствующей уравнению первого порядка

Если опытные данные рис. 4 представить в координатах $\frac{1}{v}$ и $\frac{1}{c}$, то получаются прямые линии независимо от температуры, как это передает рис. 5.

Отсюда следует, что ход кривых подчиняется уравнению: $\frac{1}{v} = \frac{1}{c}a + b$.

Для характеристики кинетики данного каталитического процесса были вычислены порядок реакции n, температурный коэффициент γ, энергия активации E, константа скорости k, фактор частоты k_0, значения величин a и b.

Средние данные вычислений сведены в табл. 2.

Таблица 2

Температура, °C	№ кривых	n	γ	E, ккал	k, моль/л/мин	k_0, моль/л/мин	a	b
15	1	1,06	1,18	2,8	0,0282	$0{,}38\cdot10^1$	40	0
25	2	1,15	1,66	7,4	0,0369	$9{,}86\cdot10^3$	43	—45
35	3	0,90	1,93	11,1	0,0363	$2{,}72\cdot10^6$	21	+20
45	4	1,00	2,02	14,4	0,0768	$6{,}10\cdot10^8$	11	+40
55	5	0,75			0,0959	$3{,}78\cdot10^9$	4	+30

Как видно, порядок реакции остается приблизительно постоянным и роцесс распада перекиси водорода следует уравнению первого порядка. мпературный коэффициент γ, энергия активации E, константа скоро- k и фактор частоты k_0 растут с повышением температуры.

Строго говоря, значения n, γ и E не сохраняют постоянство при измении концентрации H_2O_2: в начале реакции, в области относительно

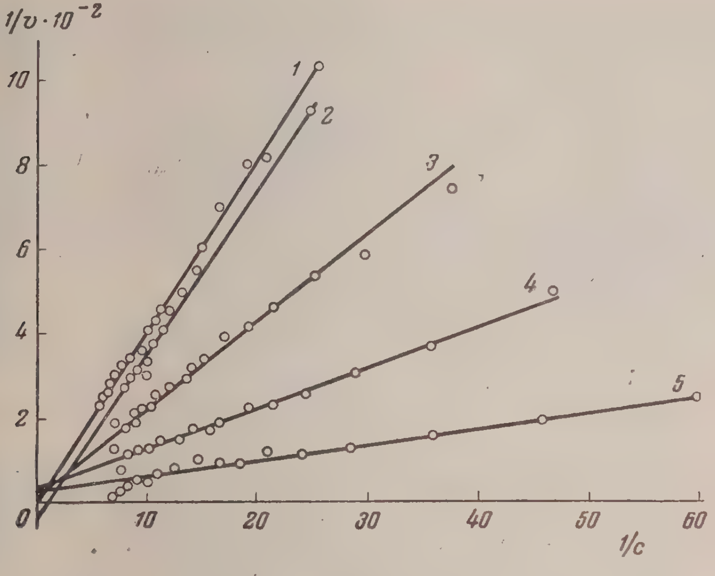


Рис. 5

ольшой концентрации субстрата, когда идет формирование промежуточых комплексов, они имеют наибольшие значения, затем, по мере распада ерекиси водорода, эти величины постепенно незначительно уменьшаются.

На рис. 6 представлены кривые изменения энергии активации с температурой. Кривая *1* иллюстрирует изменение E при активации солью никеля, кривая *2* — солью кобальта.

При рассматривании представленного рисунка обращает на себя внимание совершенно различное расположение этих кривых.

В первом случае энергия активации с ростом температуры вначале падает, достигая минимума, а затем вновь увеличивается. Во втором случае E с повышением температуры все время увеличивается в диапазоне указанных температур.

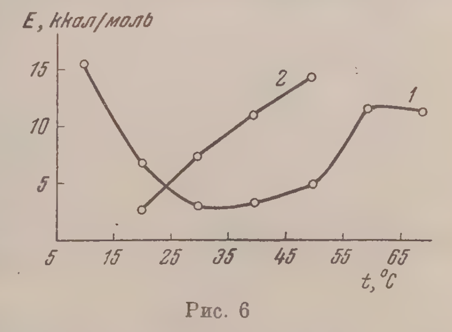


Рис. 6

При активировании солью никеля с повышением температуры порядок реакции вначале увеличивается, достигая 2 при 35°, а затем убывает. Энергия активации, фактор частоты и температурный коэффициент, начиная с 25°, имели аномальные значения: при 35° наблюдались максимальные значения этих величин, а затем они относительно быстро уменьшались при повышении и при понижении температуры. Что же касается величин a и b, то для соли никеля величины a имеют наибольшие значения, а b, наоборот, кроме 5°, имеют отрицательные значения [3].

Подводя итог по выявлению сравнительного действия двух актив торов — сульфата никеля и сульфата кобальта,— следует указать, ч в отношении влияния ионов H^+ наблюдается близкое сходство этих пр цессов, что же касается хода изменения энергии активации, температу ного коэффициента, фактора частоты в зависимости от температуры, он весьма различен для активирования солью никеля и солью к бальта.

Перхроматы кобальта. Как известно, главнейшая прич на катализа в растворах — образование промежуточных соединени которые возникают на первых стадиях процесса и обусловливают дал нейшее его протекание.

Поэтому последним этапом исследования и самым трудоемким яв лось выделение и изучение промежуточных комплексов.

С этой целью вначале получался осадок коричневого цвета при реа ции между хроматом натрия и сульфатом кобальта. Полученный осадо отфильтровывался при отсасывании вакуум-насосом и неоднократно пр мывался водой. Осадок анализировался на кобальт и хром, состав ег отвечал формуле $CoCrO_4$.

Свежеприготовленный влажный хромат кобальта, немного охлажден ный, небольшими порциями при непрерывном размешивании постепенн прибавлялся к 10 *мл* 30%-ной H_2O_2, охлажденной сухим льдом почти д температуры ее плавления. Осадок хромата кобальта растворяется в пе рекиси водорода, поэтому реакционная смесь окрашивалась в коричне вый цвет.

К реакционной смеси после 10-минутного перемешивания добавлялос 50—60 *мл* охлажденного сухим льдом этилового спирта. После прибавления спирта смесь еще раз тщательно перемешивалась и оставлялас на сухом льду на 1,5—2 часа для завершения реакции. За это время и раствора выпадал осадок коричневого цвета. Осадок отфильтровывался при отсасывании и охлаждении воронки снаружи сухим льдом, затем промывался сильно охлажденным спиртом 4—5 раз.

Полученное вещество анализировалось на содержание в нем перекисного кислорода. Количество перекисного кислорода определялось газометрически. Для этого небольшое количество продукта помещалось в предварительно взвешенную, охлажденную на сухом льду, тугоплавкую пробирку. Пробирка быстро присоединялась к газовой бюретке и вещество подвергалось разложению сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании на газовой горелке до удаления перекисного кислорода.

Остаток после удаления перекисного кислорода высушивался до постоянного веса, взвешивался и анализировался на содержание в нем хрома и кобальта.

Хром определялся персульфатно-серебряным методом, а кобальт — весовым методом. В начале кобальт окислялся H_2O_2 в щелочной среде до $Co(OH)_3$, а дальше количественное определение его проводилось по известному в литературе методу Кнорре — Ильинского [7].

Состав сухого остатка после удаления перекисного кислорода соответствовал формуле $CoCrO_4$.

Выделенное количество перекисного кислорода рассчитывалось на 1 моль сухого остатка.

В различных опытах были получены следующие отношения числа молей выделившегося кислорода к 1 молю $CoCrO_4$: 1 : 0,57; 1 : 0,40; 1 : 0,61; 1 : 0,76; 1 : 0,76 (среднее — 1 : 0,62).

Следовательно, на 1 моль $CoCrO_4$ приходится 1 атом перекисного кислорода, что отвечает формуле $CoCrO_5$.

В других сериях опытов, проводимых при более низкой температуре, отношение числа молей $CoCrO_4$ и O_2 было приблизительно равно 1 : 1, что дало нам повод допустить существование весьма лабильного продукта состава $CoCrO_6$.

Полученные перхроматы кобальта нестойки и в воде и на воздухе, они ...падаются с выделением перекисного кислорода и могут храниться ...ько при низкой температуре.

Возможно, в выделенных соединениях содержится кристаллизацион...ая вода, которая не была определена вследствие их неустойчивости.

Выводы

1. Активирующее действие солей элементов подгруппы железа возра...ет с уменьшением номера элемента в периодической системе Менде...ева, т. е. при переходе от никеля к железу.

2. Ионы кобальта в кислой среде активируют процесс каталитическо...го распада перекиси водорода хроматом натрия.

Активирующее действие соли кобальта растет с увеличением темпе...ратуры, особенно оно велико при 45 и 55°.

3. Ионы водорода своеобразно влияют на скорость катализа H_2O_2: при $c_{H^+} \lesssim c_{Cr}$ наблюдается приблизительно прямая пропорциональ...ность между скоростью реакции и концентрацией кислоты $v \simeq kc_{H^+}$; на ...большом протяжении кинетические кривые отвечают уравнению первого ...порядка;

при $c_{H^+} \geqslant c_{Cr}$ имеется обратная закономерность — скорость катализа ...тем меньше, чем больше концентрация ионов H^+ — $v < \frac{k}{c_{H^+}}$; кинетические ...кривые имеют резко выраженный максимум в конце реакции.

4. Из сопоставления активирующего действия ионов никеля и ионов ...кобальта следует:

а) при увеличении концентрации соли кобальта в 6 раз скорость реак...ции растет в 2,2 раза, а изменение концентрации соли никеля в 10 раз ...вызывает увеличение скорости всего лишь в 1,2 раза;

б) температурный коэффициент, энергия активации, фактор частоты ...при активировании солью кобальта с повышением температуры растут, ...в отличие от катализа H_2O_2, в присутствии соли никеля, когда указанные ...величины проходят через явно выраженный минимум в зависимости от ...температуры.

5. Непосредственным синтезом доказано образование общих для хро...ма и кобальта промежуточных комплексов.

Поступила
8. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Шпитальский, ЖРХ-ХО, ч. хим., 42, 1085, 1910; Е. И. Шпитальский и Н. И. Кобозев, Zs. phys. Chem., **127**, 129, 1927; Н. И. Кобозев и Э. Е. Гольбрайх, Ж. физ. химии, 14, 1550, 1940.
2. Г. А. Богданов и Г. Л. Петрова, Ж. физ. химии, 29, 84, 1955.
3. Г. А. Богданов и Г. Л. Петрова. Ж. физ. химии, **32**, 746, 1205, 1958.
4. М. О. Хармандарян и Э. А. Алексеева, ЖРХО, 62, 1677, 1930.
5. Robertson, J. Am. Chem. Soc., 48, 2072, 1926.
6. Г. А. Богданов, Ж. физ. химии, 26, 766, 1952.
7. А. М. Дымов, Технический анализ металлов, Металлургиздат, 1944; Ф. М. Перельман, А. Я. Зворыкин и Н. В. Гудима, Кобальт, Изд-во АН СССР, 1949.

...THE ACTIVATING EFFECT OF COBALT SULFATE ON THE SODIUM CHROMATE CATALYSIS OF H_2O_2

G. L. Petrova and *G. A. Bogdanov*

Summary

The activating influence of cobalt sulfate and partially of iron sulfate on the catalyt...ic decomposition of H_2O_2 by sodium chromate has been investigated.

The activation by the cobalt salt increases with the temperature, being especially ...high at temperatures equal to 45 and 55° C.

The H$^+$ ion concentration affects both the rate of the process as well as the char of the kinetic curves:

a) For $c_{H^+} < c_{Cr}$ there is an approximately direct proportionality between the rat reaction and the H$^+$ ion concentration.

b) For $c_{H^+} \geqslant c_{Cr}$ a reverse relationship is observed, the rate falling with increasing concentration and at the end of the reaction the curves have a well defined maxim

Cobalt ions exhibit a greater activating effect than nickel salts. Especially effec are iron salts. Hence the less the atomic number of the elements of the iron subgroup is greater is the activating effect of their salts on the catalysis of hydrogen peroxide by sod chromate.

The temperature coefficient, activation energy, frequency factor increase with temperature on activating with cobalt ions, whereas on activation with nickel th quantities pass through a minimum.

The effect of H$^+$ ions on the course of the catalysis is quite similar for both col or nickel activation, whereas the values for change in activation energy, temperat coefficient, frequency factor and reaction order with the temperature are quite differ for these activators. As a result of the study the proposed intermediate complexes co mon to both chromium and cobalt have been synthesized.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 10

[О]ЦЕНКА АКТИВНОСТЕЙ ИОНОВ В СМЕСИ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ С ХЛОРИСТЫМ НАТРИЕМ

Н. В. Аксельруд и В. Б. Спиваковский

В ряде случаев бывает необходимо определить активность ионов металла в растворах электролита, зависимость коэффициента активности [ко]торого от концентрации известна (или может быть определена одним [из] методов установления коэффициентов активности растворов электро[ли]тов). Если для этого металла нет обратимого электрода, но активность [а]ниона может быть измерена, то коэффициент активности (и активность) [к]атиона γ_+ легко рассчитать из коэффициентов активности электролита [γ]$_\pm$ и аниона γ_-, поскольку эти три величины связаны равенством $\gamma_\pm = (\gamma_+^m \gamma_-^n)^{\frac{1}{n+m}}$, в котором m — валентность аниона, а n — катиона. Таким [о]бразом, в подобных случаях задача оказывается довольно простой. [Г]ораздо хуже обстоит дело в том случае, когда нужно определить коэф[ф]ициент активности (активность) катиона в смеси двух электролитов.

При изучении состава и произведений активностей основных хлори[д]ов ряда металлов нам необходимо было уметь определять активности [в]сех трех ионов, образующих эти соли. Потенциометрическое определение [а]ктивностей ионов хлора и гидроксила не связано с затруднениями. [Н]епосредственное же измерение активностей ионов металла в ряде слу[ч]аев оказалось невозможным из-за отсутствия соответствующих обра[т]имых электродов. Поскольку изучаемые системы представляли собой [с]месь растворов хлоридов данного металла и NaCl, произвести расчет [а]ктивности ионов изучаемого металла указанным выше способом не пред[с]тавлялось возможным.

Поэтому возникла необходимость разработать метод оценки активно[с]ти катионов в растворе смеси хлорида изучаемого металла с NaCl.

Льюис [1] установил, что в любом разбавленном растворе смеси силь[н]ых электролитов одинакового валентного типа коэффициент активности [к]аждого электролита зависит только от общей концентрации. Однако [э]то правило является только предельным и справедливо при бесконечном [р]азбавлении. Для применения указанного правила к смеси электролитов [р]азных валентных типов было введено понятие ионной силы и сформули[р]ован общий принцип: в разбавленных растворах электролитов коэф[ф]ициент активности данного электролита одинаков для всех растворов [о]дной и той же ионной силы. Однако применимость правила ионной силы [н]е выходит за пределы дебаевской области концентраций.

В реальных условиях чаще всего приходится иметь дело с бо́льшими [к]онцентрациями.

Мы попытались оценить активность катионов в смеси хлоридов по [с]оставу растворов, активности аниона и среднему коэффициенту актив[н]ости раствора хлорида без NaCl, так как средние коэффициенты актив[н]ости растворов хлоридов для многих металлов экспериментально опре[д]елены в довольно широком интервале концентраций.

Для этого мы поступили следующим образом. Приготовили ряд си[с]тем MCl_n — NaCl — H_2O, где M — Zn^{2+}, Cd^{2+} и In^{3+}. В этих системах [н]епосредственно измеряли активности катионов капающими амальгам-

ными электродами и ионов хлора — хлорсеребряным электродом. Ама: гамные электроды калибровались по растворам соответствующих перхл ратов, а хлорсеребряный — по растворам NaCl. Затем по коэффициент активности ионов подсчитали средние коэффициенты активности Zn(($CdCl_2$, $InCl_3$) по формуле $\gamma_\pm = (\gamma_+\gamma_-^n)^{\frac{1}{1+n}}$. В табл. 1, 2 и 3 пр ведены результаты измерений и в численные средние коэффициент активности хлоридов. Измерения пр изводились в термостате при 25±0,1

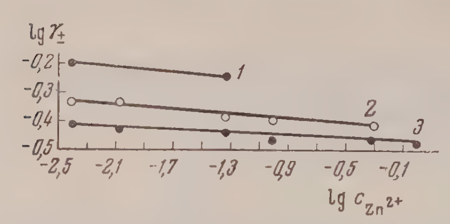


Рис. 1. Зависимость $\lg \gamma_\pm$ от $\lg c_{Zn^{2+}}$: *1* — $c_{Cl^-} = 0,1$; *2* — c_{Cl^-} — 1 и *3* = c_{Cl^-} = =2 *г-ион/л*

Из анализа этих данных следуе что в растворах с одинаковыми ко центрациями хлора $\gamma_\pm$ незначительн изменяется с изменением соотношени концентраций хлоридов цинка (кад мия и индия) и натрия.

Для определения концентрационной поправки рассмотрим график зависимости $\lg \gamma_\pm$ от $\lg c_M$ при постоянных концентрациях хлор (рис. 1, 2 и 3).

Средний наклон полученных прямых для этих металлов раве 0,05 ± 0,01. Отсюда для этих систем можно написать выражение:

$$\lg (\gamma_\pm)_x = \lg (\gamma_\pm)_0 + k [\lg (c_M)_0 - \lg (c_M)_x],$$

где k — наклон, равный ± 0,05; $(\gamma_\pm)_x$ — искомый средний коэффициент активности хлорида в смеси с NaCl; $(\gamma_\pm)_0$ — средний коэффициент активности чистого раствора хлорида металла с той же концентрацией хлора,

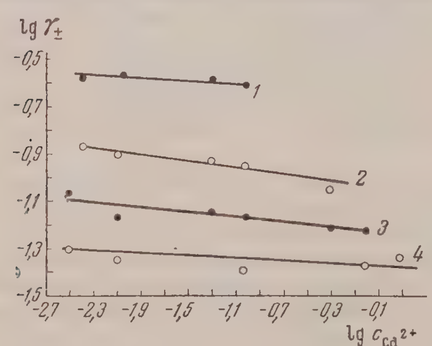


Рис. 2. Зависимость $\lg \gamma_\pm$ от $\lg c_{Cd^{2+}}$: *1* — $c_{Cl^-} = 0,2$; *2* — $c_{Cl^-} = 1$; *3* — $c_{Cl^-} = 2$; *4* — $c_{Cl^-} = 4$ *г-ион/л*

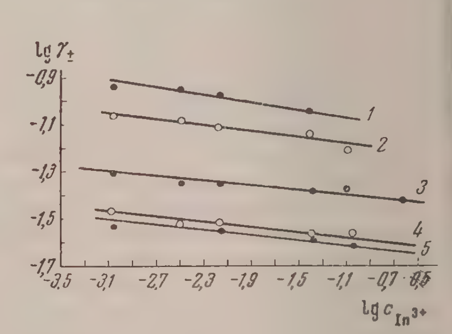


Рис. 3. Зависимость $\lg \gamma_\pm$ от $\lg c_{In^{3+}}$: *1* — $c_{Cl^-} = 0,15$; *2* — $c_{Cl^-} = 0,3$; *3* — $c_{Cl^-} = 1$; *4* — $c_{Cl^-} = 3$; *5* — $c_{Cl^-} = 4$ *г-ион/л*

что и в изучаемой смеси; $(c_M)_0$ и $(c_M)_x$ — концентрации изучаемого металла, соответственно, в этом чистом растворе и в данной смеси.

Из уравнения следует, что

$$(\gamma_\pm)_x = (\gamma_\pm)_0 \left[\frac{(c_M)_0}{(c_M)_x} \right]^k,$$

тогда

$$(\gamma_\pm)_x (c_M)_x^k = (\gamma_\pm)_0 (c_M)_0^k = \text{const}.$$

Таблица 1

Расчет $\lg \gamma_{\pm}$ хлористого цинка в смесях с хлористым натрием

Цинк			Хлор			$\lg \gamma_{\pm}$
$\lg c$	$\lg a$	$\lg \gamma_{+}$	$\lg c$	$\lg a$	$\lg \gamma_{-}$	
0,516	1,77	1,25	0,828	—0,38	—1,21	—0,39
0,487	1,61	1,12	0,798	—0,37	—1,17	—0,41
0,410	0,98	0,57	0,718	—0,29	—1,01	—0,48
0,281	0,40	0,12	0,584	—0,25	—0,83	—0,51
0,000	—0,22	—0,22	0,301	—0,30	—0,60	—0,47
0,000	—0,31	—0,31	0,477	—0,14	—0,62	—0,51
—0,032	—0,45	—0,42	0,584	—0,04	—0,02	—0,55
—0,301	—0,72	—0,42	0,000	—0,40	—0,40	—0,41
—0,319	—0,76	—0,44	0,292	—0,17	—0,46	—0,46
—0,319	—0,91	—0,59	0,468	0,00	—0,47	—0,51
—0,319	—1,22	—0,90	0,586	+0,15	—0,44	—0,59
—1,013	—1,54	—0,53	—0,699	—0,94	—0,24	—0,34
—1,013	—1,53	—0,52	—0,301	—0,60	—0,30	—0,37
—1,013	—1,54	—0,53	0,000	—0,32	—0,32	—0,39
—1,013	—1,75	—0,74	0,301	—0,02	—0,32	—0,46
—1,013	—2,05	—1,04	0,477	+0,17	—0,31	—0,56
—1,032	—2,45	—1,42	0,602	+0,34	—0,26	—0,64
—1,328	—1,72	—0,39	—1,000	—1,16	—0,16	—0,24
—1,328	—1,82	—0,49	—0,699	—0,91	—0,21	—0,30
—1,328	—1,89	—0,56	—0,301	—0,54	—0,24	—0,35
—1,328	—1,89	—0,56	0,000	—0,29	—0,29	—0,38
—1,328	—2,12	—0,79	0,301	+0,05	—0,25	—0,43
—1,328	—2,46	—1,13	0,477	+0,24	—0,24	—0,54
—1,328	—2,83	—1,50	0,602	+0,41	—0,19	—0,63
—2,070	—2,31	—0,24	—1,699	—1,75	—0,05	—0,11
—2,070	—2,44	—0,37	—1,000	—1,18	—0,18	—0,24
—2,070	—2,47	—0,40	—0,699	—0,87	—0,17	—0,24
—2,070	—2,55	—0,48	—0,301	—0,52	—0,22	—0,31
—2,070	—2,54	—0,47	0,000	—0,25	—0,25	—0,33
—2,070	—2,81	—0,74	0,301	+0,05	—0,25	—0,42
—2,070	—3,22	—1,15	0,477	+0,24	—0,24	—0,54
—2,070	—3,58	—1,51	0,602	+0,41	—0,19	—0,63
—2,366	—2,57	—0,20	—2,000	—1,97	+0,03	—0,05
—2,398	—2,64	—0,24	—1,699	—1,65	+0,05	—0,05
—2,398	—2,70	—0,30	—1,000	—1,14	—0,14	—0,19
—2,398	—2,74	—0,34	—0,699	—0,86	—0,16	—0,22
—2,398	—2,87	—0,47	—0,301	—0,53	—0,23	—0,31
—2,398	—2,94	—0,54	0,000	—0,23	—0,23	—0,33
—2,398	—3,16	—0,76	0,301	+0,06	—0,24	—0,41
—2,398	—3,55	—1,15	0,477	+0,33	—0,15	—0,48
—2,398	—3,95	—1,55	0,602	+0,48	—0,12	—0,60

Исходя из этого уравнения можно сформулировать следующую зависимость: при постоянной суммарной эквивалентной концентрации смеси хлорида металла с NaCl (постоянная концентрация хлора) произведение среднего коэффициента активности данного хлорида ($\gamma_{\pm}$) на его концентрацию в степени k есть постоянная величина.

Если ввести поправку на изменение состава раствора, то $\gamma_{\pm}$ для постоянной эквивалентной концентрации смеси хлоридов может быть получена с достаточной точностью. Эта поправка вызвана тем, что в растворах изменяется соотношение концентраций хлорида изучаемого металла и хлористого натрия.

Поскольку средние коэффициенты активности растворов хлоридов для большинства металлов определены, можно, пользуясь выведенным эмпирическим соотношением, определить средние коэффициенты активности электролита в смеси. Зная $\gamma_{\pm}$ и γ_{Cl^-}, можно вычислить $\gamma_{M^{n+}}$.

При пользовании этой зависимостью для вычисления среднего коэффициента активности необходимо знать знак поправки, т. е. знак коэффициента k.

Таблица [illegible]

Расчет $\lg \gamma_{\pm}$ хлористого кадмия в смесях с хлористым натрием

Кадмий			Хлор			$\lg \gamma_{\pm}$
$\lg c$	$\lg a$	$\lg \gamma_{+}$	$\lg c$	$\lg a$	$\lg \gamma_{-}$	
0,59	+0,17	—0,42	0,89	—1,01	—1,90	—1,4[illegible]
0,47	—0,35	—0,82	0,75	—0,87	—1,62	—1,3[illegible]
0,28	—0,99	—1,27	0,58	—0,77	—1,35	—1,3[illegible]
—0,01	—1,54	—1,53	0,30	—0,77	—1,07	—1,2[illegible]
—0,01	—2,23	—2,22	0,47	—0,37	—0,84	—1,30
—0,01	—2,68	—2,67	0,59	—0,13	—0,72	—1,37
—0,31	—1,75	—1,44	0,00	—0,86	—0,86	—1,05
—0,31	—2,60	—2,29	0,30	—0,38	—0,68	—1,21
—0,31	—3,19	—2,88	0,48	—0,06	—0,54	—1,32
—0,31	—3,54	—3,23	0,60	+0,09	—0,51	—1,42
—1,02	—2,09	—1,07	—0,70	—1,08	—0,38	—0,61
—1,02	—2,71	—1,69	—0,30	—0,61	—0,31	—0,77
—1,02	—3,21	—2,19	0,00	—0,33	—0,33	—0,95
—1,02	—3,86	—2,84	0,30	—0,01	—0,31	—1,16
—1,02	—4,32	—3,30	0,48	+0,19	—0,29	—1,29
—1,02	—4,79	—3,77	0,60	+0,40	—0,20	—1,39
—1,31	—2,20	—0,89	—1,00	—1,26	—0,26	—0,47
—1,31	—2,62	—1,31	—0,70	—0,92	—0,22	—0,59
—1,31	—3,10	—1,79	—0,30	—0,55	—0,25	—0,77
—1,31	—3,59	—2,28	0,00	—0,26	—0,26	—0,93
—1,31	—4,21	—2,90	0,30	+0,04	—0,26	—1,14
—1,31	—4,70	—3,39	0,48	+0,28	—0,20	—1,26
—1,31	—5,19	—3,88	0,60	+0,43	—0,17	—1,40
—2,05	—2,57	—0,52	—1,70	—1,79	—0,09	—0,23
—2,05	—3,10	—1,05	—1,00	—1,15	—0,15	—0,45
—2,05	—3,43	—1,38	—0,70	—0,87	—0,17	—0,57
—2,05	—3,87	—1,82	—0,30	—0,52	—0,22	—0,76
—2,10	—4,37	—2,27	0,00	—0,22	—0,22	—0,91
—2,10	—4,94	—2,84	0,30	—0,01	—0,31	—1,16
—2,10	—5,39	—3,29	0,48	+0,26	—0,22	—1,25
—2,10	—5,78	—3,68	0,60	+0,42	—0,18	—1,35
—2,40	—2,60	—0,20	—2,00	—2,00	—0,00	—0,07
—2,40	—2,90	—0,50	—1,70	—1,76	—0,06	—0,21
—2,40	—3,40	—1,00	—1,00	—1,14	—0,14	—0,42
—2,40	—3,86	—1,46	—0,70	—0,84	—0,14	—0,58
—2,40	—4,20	—1,80	—0,30	—0,49	—0,19	—0,73
—2,40	—4,69	—2,29	0,00	—0,24	—0,24	—0,87
—2,52	—5,33	—2,81	0,30	+0,11	—0,19	—1,07
—2,52	—5,84	—3,32	0,48	+0,33	—0,15	—1,21
—2,52	—6,28	—3,76	0,60	+0,52	—0,08	—1,30

Для определения знака k мы построили график (рис. 4) $\gamma_{\pm} = f(\lg c_{Cl^-})$ для различных хлоридов и их смесей с NaCl. Значения средних коэффициентов активности хлоридов металлов получены нами, а для HCl и смеси 0,01 N HCl + NaCl — взяты у Харнеда и Оуэна [2]. Из рис. 4 следует, что кривая для смеси двух хлоридов находится между кривыми для соответствующих чистых хлоридов. Так, например, кривая для 0,01N HCl + NaCl находится между кривыми для HCl и NaCl. То же мы имеем для кривой смеси $ZnCl_2$ + NaCl — она находится между кривыми для чистых $ZnCl_2$ и NaCl.

Отсюда следует, что k берется с отрицательным знаком, если кривая для данного хлорида лежит выше кривой для NaCl (например, HCl), и с положительным знаком — в случае кривой, лежащей ниже кривой для NaCl. В наших примерах для систем с хлористым цинком, кадмием и индием k берется с положительным знаком.

Следует отметить, что Льюисом было установлено, что отклонение $\gamma_{\pm}$ от простого закона происходит в таком направлении, что коэффициент

Таблица 3

Расчет $\lg \gamma_{\pm}$ хлористого индия в смесях с хлористым натрием

Индий			Хлор			
lg c	lg a	lg γ+	lg c	lg a	lg γ−	lg γ±
—0,14	—3,98	—3,84	0,38	—0,52	—0,90	—1,64
—0,14	—4,51	—4,37	0,51	—0,22	—0,73	—1,64
—0,62	—4,22	—3,60	—0,09	—0,80	—0,71	—1,43
—0,62	—4,40	—3,78	—0,04	—0,69	—0,65	—1,43
—0,62	—5,20	—4,58	0,26	—0,22	—0,48	—1,51
—0,62	—5,52	—4,90	0,44	0,00	—0,44	—1,55
—0,62	—5,88	—5,26	0,56	+0,17	—0,39	—1,60
—1,09	—4,33	—3,24	—0,54	—1,08	—0,54	—1,22
—1,09	—5,48	—4,39	—0,02	—0,40	—0,38	—1,38
—1,09	—6,04	—4,95	0,28	—0,06	—0,34	—1,50
—1,03	—6,29	—5,26	0,46	+0,11	—0,35	—1,57
—1,03	—6,54	—5,51	0,58	+0,26	—0,32	—1,62
—1,40	—4,25	—2,85	—0,83	—1,28	—0,45	—1,05
—1,40	—4,91	—3,51	—0,53	—0,88	—0,35	—1,14
—1,38	—5,96	—4,58	—0,01	—0,33	—0,32	—1,39
—1,38	—6,33	—4,95	0,29	—0,04	—0,33	—1,49
—1,38	—6,70	—5,32	0,47	+0,14	—0,33	—1,58
—1,38	—6,94	—5,56	0,59	+0,32	—0,27	—1,59
—2,21	—4,25	—2,04	—1,52	—1,75	—0,23	—0,68
—2,15	—5,45	—3,30	—0,82	—1,02	—0,20	—0,98
—2,15	—5,85	—3,70	—0,52	—0,76	—0,24	—1,11
—2,15	—6,68	—4,53	0,00	—0,29	—0,29	—1,35
—2,15	—7,11	—4,96	0,30	—0,01	—0,31	—1,48
—2,15	—7,39	—5,24	0,48	+0,20	—0,28	—1,52
—2,15	—7,65	—5,50	0,60	+0,37	—0,23	—1,55
—2,57	—4,23	—1,66	—1,82	—1,99	—0,17	—0,55
—2,57	—4,64	—2,07	—1,52	—1,67	—0,15	—0,63
—2,48	—5,76	—3,28	—0,82	—0,99	—0,17	—0,95
—2,48	—6,21	—3,73	—0,52	—0,73	—0,21	—1,09
—2,48	—7,06	—4,58	0,00	—0,27	—0,27	—1,35
—2,48	—7,51	—5,03	0,30	+0,01	—0,29	—1,48
—2,48	—7,80	—5,32	0,48	+0,22	—0,26	—1,53
—2,48	—7,98	—5,50	0,60	+0,37	—0,23	—1,55
—3,05	—4,28	—1,23	—2,22	—2,31	—0,09	—0,38
—3,05	—4,94	—1,89	—1,82	—1,86	—0,04	—0,50
—3,05	—5,19	—2,14	—1,52	—1,62	—0,10	—0,62
—3,05	—6,33	—3,28	—0,82	—0,98	—0,16	—0,94
—3,05	—6,71	—3,66	—0,52	—0,72	—0,20	—1,07
—3,05	—7,50	—4,45	0,00	—0,25	—0,25	—1,30
—3,05	—8,07	—5,02	0,30	+0,04	—0,26	—1,46
—3,05	—8,24	—5,19	0,48	+0,25	—0,23	—1,47
—3,05	—8,65	—5,60	0,60	+0,43	—0,17	—1,53

активности данного электролита возрастает в присутствии другого электролита, имеющего более высокий собственный коэффициент активности. Наш вывод о знаке коэффициента k находится в согласии с заключением Льюиса.

Из изложенного следует, что если для хлорида изучаемого металла известны средние коэффициенты активности для ряда концентраций MCl_n, то коэффициент активности для иона металла, находящегося в смеси растворов MCl_n и NaCl, может быть рассчитан. Для этого необходимо знать концентрацию ионов металла и концентрацию и активность ионов хлора в изучаемом растворе.

Пользуясь этим, мы вычислили средние коэффициенты активности хлоридов цинка, кадмия, индия и соляной кислоты в смеси с NaCl. На рис. 5 сплошные линии представляют экспериментально определенную зависимость $\gamma_{\pm}$ хлоридов от $\lg c_{Cl^-}$, а точки соответствуют вычисленным значениям. В случае смеси HCl + NaCl поправка начинает вводиться

от границы области Дебая ($\lg c_{Cl^-} = -0,7$). Из рис. 5 видно, что набл дается вполне удовлетворительное совпадение экспериментальных зн чений с вычисленными.

Подобный же подход, по-видимому, возможен и в случае смесей др гих электролитов, но величины k в таких системах должны быть иным Найденная закономерность позволила нам оценить активности ион ряда редкоземельных элементов в смеси растворов их хлоридов с NaC

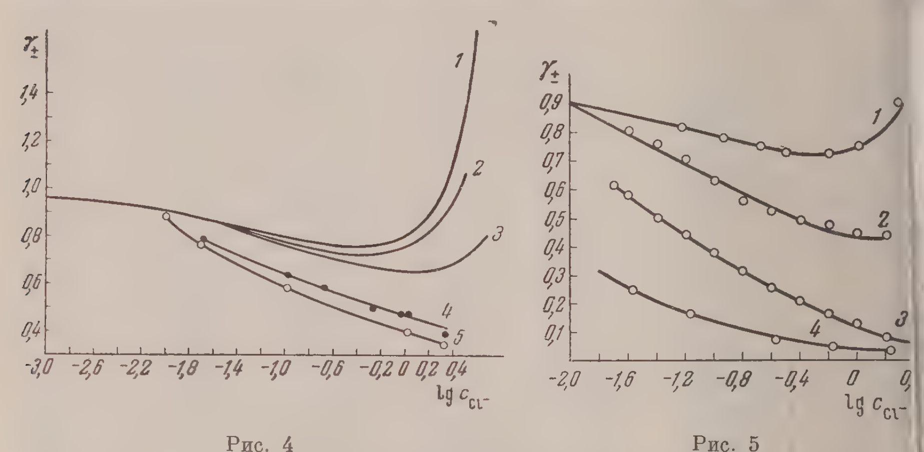


Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. Зависимость $\gamma_\pm$ от $\lg c_{Cl^-}$ для растворов хлоридов металлов и их смесей с NaCl: *1* — HCl; *2* — 0,01 *N* HCl + NaCl; *3* — NaCl; *4* — 0,0085 $ZnCl_2$ + NaCl и *5* — $ZnCl_2$

Рис. 5. Зависимость $\gamma_\pm$ хлоридов от $\lg c_{Cl^-}$ в растворах смеси электролитов. Сплошной линией показана экспериментально найденная зависимость $\gamma_\pm$ от $\lg c_{Cl^-}$, а кружками — вычисленные величины: *1* — 0,01 *N* HCl + NaCl; *2* — 0,004 *N* $ZnCl_2$ + NaCl; *3* — 0,004 *N* $CdCl_2$ + NaCl и *4* — 0,009 *N* $InCl_3$ + NaCl

Полученные величины использовались для изучения основных хлоридов этих редкоземельных элементов. Совпадение результатов таких исследований с данными, полученными независимыми методами, является косвенным подтверждением правильности примененного метода расчета активностей ионов в смеси их хлоридов с NaCl.

Выводы

Из экспериментальных данных по активностям ионов в смеси электролитов $ZnCl_2$— NaCl, $CdCl_2$— NaCl и $InCl_3$— NaCl в водных растворах, а также по имеющимся в литературе данным для системы HCl — NaCl выведена эмпирическая зависимость, позволяющая оценить коэффициенты активности хлорида в смеси с NaCl.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
10. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, Л., 1936.
2. Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, М., 1952.

AN ESTIMATION OF THE IONIC ACTIVITIES IN SOLUTIONS OF MIXTURES OF CHLORIDES AND SODIUM CHLORIDE

N. V. Akselrood and *V. B. Spivakovsky*

Summary

From experimental data on ionic activities in mixtures of the electrolytes $ZnCl_2$—NaCl, $CdCl_2$—NaCl and $InCl_3$—NaCl as well as from reported data on the system HCl—NaCl an empirical expression has been derived for evaluating the activity coefficient of chloride in a mixture with NaCl.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 10

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЦЕТИЛЕНА

II. О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛ К АЦЕТИЛЕНУ

Р. М. Флид

Каталитические реакции присоединения к ацетилену молекул воды, галоидоводородов, уксусной кислоты, цианистого водорода и т. д. могут быть осуществлены как в жидкой, так и в паровой (газовой) фазах. В качестве катализаторов применяются соли двухвалентной ртути, одновалентной меди, в некоторых случаях соли цинка, кадмия, серебра и других металлов. При жидкофазном проведении процессов к указанным солям добавляются еще кислота и соли электролитов. Эти реакции считаются обычно однотипными по характеру и стадиям присоединения, и при их рассмотрении предлагается один и тот же механизм.

Полученные нами [1—3] экспериментальные данные позволяют осветить некоторые вопросы механизма этих реакций, отличающиеся по своей трактовке от изложенных в литературе.

В литературе можно встретить три точки зрения на механизм каталитического присоединения различных аддендов к ацетилену.

К р и т и ч е с к о е р а с с м о т р е н и е в з г л я д о в н а м е х а н и з м к а т а л и т и ч е с к о г о п р и с о е д и н е н и я р а з л и ч н ы х м о л е к у л к а ц е т и л е н у. А. Карозерс, А. Д. Петров и другие [4—7], исходя из работ Нефа и Ингольда [8—10], считают, что роль катализатора сводится к изомеризации ацетилена в изоацетилен. Реакция присоединения молекулы адденда НА к ацетилену протекает в две стадии.

Первой стадией, наиболее медленной, определяющей скорость всего процесса, является стадия изомеризации ацетилена в изоацетилен под действием катализатора

$$CH\equiv CH \rightarrow CH_2 = C\langle . \qquad (1)$$

Второй стадией, протекающей быстро, является присоединение молекулы аддукта к чрезвычайно реакционноспособной молекуле изоацетилена

$$CH_2 = C\langle + HA \rightarrow CH_2 = CHA \qquad (2)$$

(где A = OH, Cl, Br, J, CN, CH_3COO и т. д.).

Сомнительность указанного механизма заключается в следующем:

1. Отсутствуют экспериментальные данные, подтверждающие возможность изомеризации ацетилена в изоацетилен (ацетилиден). Существование изоацетилена энергетически не оправдано [11, 12]. Совершенно непонятен и механизм изомеризации ацетилена под действием катализатора.

2. Механизм реакций присоединения молекул НА к ацетилену и его гомологам (метилацетилен, диметилацетилен и т. д.), судя по условиям проведения процессов, должен быть одинаковым. Однако образование изоформы из гомологов ацетилена (например, диметилацетилена) вообще невозможно.

3. Непонятно и специфическое действие катализатора на протекание того или иного процесса. Действительно, если механизм действия катализатора сводится лишь к изомеризации ацетилена в изоацетилен, то присоединение любой молекулы аддenda, независимо от его природы, должно протекать в одних и тех же условиях и определяться природой катализатора.

Однако факты противоречат указанному утверждению. Так, например, соли двухвалентной ртути, способствующие присоединению к ацетилену молекул H_2O, CH_3COOH, HX (X — Cl, Br, J), не способны катализировать реакцию присоединения

спиртов с образованием простых виниловых эфиров или димеризацию ацетилена. В пр
сутствии солей цинка и кадмия присоединение уксусной кислоты происходит в инте
вале 170—240°, а воды — в интервале 270—400° С и т. д.

Б. Н. Долгов [13] и Н. Г. Сергеев [14] воскрешая, старые представления А. П. Эл
текова [15] при рассмотрении процесса гидратации ацетилена в присутствии сол
двухвалентной ртути, считают, что:

под действием катализатора происходит присоединение к ацетилену молекул
воды с образованием винилового спирта или кислоты с образованием алкеносерн
кислоты

$$\begin{matrix} CH \\ \| \! | \\ CH \end{matrix} + HOH \xrightarrow{HgSO_4} \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHOH \end{matrix} \longrightarrow CH_3CHO$$

или

$$\begin{matrix} CH \\ \| \! | \\ CH \end{matrix} + HOSO_2OH \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHOSO_2OH \end{matrix} + H_2O \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHOH \end{matrix} + H_2SO_4$$

изомеризация в первом случае и гидролиз во втором приводят к образовани
альдегида.

Неправомерность указанной точки зрения видна из следующих фактов:

Действительно, известно, что под действием концентрированной H_2SO_4 ил
H_3PO_4 гидратация ацетилена может протекать в незначительной степени. Одна
в присутствии солей ртути процесс идет со значительно большей скоростью.

К чему же сводится действие катализатора? Этот вопрос остается открытым.

Гидратация в паровой фазе может протекать и в отсутствие кислоты, например
в присутствии трех замещенных фосфатов цинка и кадмия. Следовательно, образовани
алкеносерной или другой алкенокислоты вообще невозможно. Кроме того, нами был
показано [1], что и при жидкофазной гидратации в присутствии солей двухвалентно
ртути образование ацетальдегида наблюдается и без добавления в контактный раство
кислоты.

В случае катализа сулемой (вместо H_2SO_4) в присутствии разбавленной HCl в качестве промежуточного продукта должен образоваться хлористый винил. Однако последний не образуется. Известно, что хлористый винил в условиях проведения процесса гидратации не подвергается гидролизу.

Основываясь на экспериментальных данных о возможности взаимодействия ацетилена и его гомологов с солями ртути, меди и серебра с образованием соответствующих комплексов, ряд исследователей [16—20] предлагают следующий механизм взаимодействия молекул аддента НА с ацетиленом:

$$\begin{gathered} CH \equiv CH + HgCl_2 \rightleftarrows ClCH = CHHgCl - \textit{транс}, \\ ClCH = CHHgCl + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl + HgCl_2; \end{gathered} \qquad (3)$$

$$\begin{gathered} CH \equiv CH + Hg\begin{matrix} OCOCH_3 \\ OCOCH_3 \end{matrix} \rightleftarrows \underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}} = CHHgOCOCH_3, \\ \underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}} = CHHgOCOCH_3 + CH_3COOH \rightarrow CH_2 = CHOCOCH_3 + Hg(OCOCH_3)_2; \end{gathered} \qquad (4)$$

$$\begin{gathered} CH \equiv CH + Hg(HSO_4)_2 \rightleftarrows \underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{CH}} = CHHgOSO_3H, \\ \underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{CH}} = CHHgOSO_3H + H_2O \rightarrow \begin{matrix} CH_2 = CHOH \\ \downarrow \\ CH_3CHO \end{matrix} + Hg(HSO_4)_2 \quad \text{и т. д.} \end{gathered} \qquad (5)$$

Из предлагаемого механизма следует, что:

Первой стадией является образование ртутно-ацетиленового комплекса, которому
некоторые исследователи приписывают формулу трансхлорвинилмеркурхлорида

$$\begin{matrix} Cl & & H \\ & CH = C & \\ H & & HgCl \end{matrix}$$

, известного под названием комплекса Биджинелли. Существует мнение

[3], что промежуточный комплекс, например, в случае гидратации, представляет

```
                    Hg — SO4 — Hg     O
                    |           |    /
бой соединение типа O   CH — Hg — CH—C , который может рассматриваться как
                    \\ |              \
                     C — H             H
```

мплекс альдегида с солями ртути. По мнению некоторых исследователей [6, 18, 21], добного рода нерастворимые, выпадающие в осадок, комплексы и являются собственно катализаторами процесса, т. е. даже в случае жидкофазного процесса предполагается участие катализатора в твердой фазе.

Второй стадией, наиболее медленной и определяющей скорость всего процесса, является «сольволиз» этого комплекса:

```
X       H                 X       H
 \     /                   \     /
  C = C      + HX →         C = C      + HgX2.
 /     \                   /     \
H       HgX               H       H
```

Такой вывод делается, исходя из фактов, согласно которым образование комплекса протекает достаточно легко уже при низких температурах, а их разложение в этих условиях протекает медленно. Оно ускоряется с повышением температуры и кислотности среды. В случае гидратации ацетилена, естественно, происходит гидролиз комплекса.

Таким образом в случае гидратации ацетилена имеются два катализатора: соль ртути, участвующая в стадии образования ртутно-ацетиленового комплекса, и кислота, катализирующая гидролиз указанного комплекса.

Изложенный механизм распространяется как на жидкофазные, так и на парофазные каталитические реакции присоединения различных аддендов к ацетилену.

Подтверждение данного механизма исследователи находят в том, что подобного рода комплексы в ряде случаев действительно выделены. При взаимодействии комплекса с HCl образуется хлористый винил, при гидролизе — ацетальдегид и т. д. Основываясь на данном механизме, делаются попытки предсказать выбор катализатора для того или иного процесса.

Основное положение подобного рода предсказаний заключается, как это и следует из вышеизложенного, в утверждении, что катализатором может служить соединение, способное к образованию комплекса с ацетиленом.

По нашему мнению, вышеизложенный механизм каталитического взаимодействия ацетилена с различными молекулами аддендов не является универсальным и в большинстве случаев противоречит фактам.

В стационарных условиях процессы жидкофазного каталитического присоединения различных молекул к ацетилену, как правило, проводятся при повышенных температурах (80—100°), обеспечивающих непрерывный отвод компонентов реакции из контактного раствора. Это является обязательным при проведении процессов в производственных условиях. Выпадение в некоторых случаях осадков, представляющих собой различные комплексы ацетилена с солями ртути, меди и других, не способствуют реакции, а, наоборот, приводят к дезактивации контактного раствора. Это особенно четко проявляется в процессах жидкофазной гидратации ацетилена, синтеза нитрила акриловой кислоты и димеризации ацетилена. Поэтому для сохранения стабильной активности контактных растворов в течение возможно более длительного времени выбираются условия, при которых шламообразование было бы наименьшим. Кроме повышения температуры, это достигается еще повышением кислотности и добавлением солей, обеспечивающих большую стойкость ацидокомплексов в контактных растворах. Это дает нам основание полагать, что комплексы различного состава, имеющие характер нерастворимых осадков, являются не промежуточными, а побочными продуктами реакции.

А. Н. Несмеяновым и сотрудниками [22—24] при изучении комплексов между ацетиленом и различными солями показано, что в определенных условиях Pb^{4+}, Sn^{4+} и другие способны к комплексообразованию с ацетиленом. Однако соли указанных элементов ни в одном случае не могут быть использованы в качестве катализаторов. Таким образом способность ацетилена к образованию комплексов с некоторыми солями в ряде случаев, может быть, и является необходимым, но еще недостаточным условием для использования последних в качестве катализаторов.

Известно, что ни соли цинка, ни соли кадмия не образуют никаких комплексов с ацетиленом. Однако в ряде случаев они используются в качестве катализаторов (гидратация, синтез винилацетата и др.).

Неверно представлена и роль кислоты при жидкофазной гидратации ацетилена. Если, по мнению авторов, роль ее сводится к ускорению гидролиза комплекса, то при повышении концентрации кислоты следовало бы ожидать ускорения реакции. В дей-

ствительности, как нами было замечено [1], повышение концентрации кислоты в ко тактном растворе приводит сначала к повышению, а затем к снижению скорости ги ратации. Более того, в определенных условиях в присутствии тех же солей ртути пр цесс гидратации можно проводить и без добавления кислоты извне.

Влияние различных условий на характе взаимодействия ацетилена с контактными рас творами. Многочисленными исследованиями [25] установлено, чт состав и природа образующихся комплексов между ацетиленом и солям различных металлов: ртути, меди, серебра и других, существенно зави сит от температуры, кислотности среды и природы аниона соли.

Известно, что в ряду кислот ацетилен занимает промежуточное по ложение между аммиаком и водой $NH_3 < C_2H_2 < H_2O$. При наличии акцеп тора протона ацетилен способен к ионизации по типу: $C_2H_2 \rightleftarrows C_2H^- + H^+$ Ацетилен реагирует с комплексообразователем по типу донорно-акцеп торного взаимодействия, при котором ацетилен отдает, а комплексообразователь притягивает пару π-электронов. Это вызывает, в свою очередь с одной стороны, ослабление связи центрального иона ($Hg^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot}$, Ag и др.) со связанным с ним анионом, и, с другой стороны, облегчает отдачу ацетиленом протона. Последнее достаточно убедительно показано А. А. Клебанским и сотрудниками [26], наблюдавшими повышение кислотности раствора при поглощении ацетилена контактными растворами, содержащими полухлористую медь. Аналогичная картина наблюдалась нами и при поглощении ацетилена солями ртути. Повышение pH раствора способствует облегчению отрыва протона от ацетилена и переходу металла ($Hg^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ и др.) в комплексный катион, что ведет к усилению его акцепторной способности и притяжению пары π-электронов ацетилена. Наоборот, понижение pH раствора способствует переводу металла в комплексный анион [27], следствием чего является ослабление его акцепторной способности к притяжению π-элементов ацетилена. Кроме того, равновесие кислотной ионизации ацетилена смещается влево. Поэтому при изменении среды получается гамма соединений — карбиды, металлоорганические, квазикомплексные и комплексные соединения различного состава, выпадающие в осадок и не растворимые в контактных растворах. Таким образом изменение среды влияет не только количественно, но и качественно на характер взаимодействия ацетилена с контактным раствором. На примере взаимодействия с сулемой влияние среды может быть иллюстрировано следующей схемой:

$$C_2H_{2(г)} \rightleftarrows C_2H_{2\,(aq)} + HgCl_{2(aq)} \underset{\text{сильнокислая среда}}{\overset{\text{среда нейтральная слабокислая}}{\rightleftarrows}}$$

$$\rightleftarrows [HgCl_2 \cdot C_2H_2]_{aq} \rightleftarrows ClCH{=}CHHgCl \quad \text{и т. д.}$$

$$\begin{array}{l} [HgCl_2 \cdot C_2H_2]_{aq} \\ OH' \downarrow \uparrow H_3O^{\cdot} \\ NH_3 \\ [ClHgC_2H] \\ OH' \downarrow \ \uparrow H_3O^{\cdot} \\ \quad HgC_2 \end{array}$$

При одном и том же катионе ($Hg^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot}$ и др.) существенную роль играет природа связанного с ним аниона. Чем больше константа нестойкости растворенной соли, тем труднее он образует комплексный анион и его взаимодействие с ацетиленом при одном и том же значении pH раствора. Мерой акцепторной способности контактного раствора к π-электронам ацетилена, как нами было показано [1, 3], может служить величина его окислительного потенциала. Этим и можно объяснить, например, тот факт, что даже в сильнокислой среде нитрат серебра образует карбиды, а не комплексы с ацетиленом. Активность соответствующих солей $Hg^{\cdot\cdot}$,

...я, $Ag^{\cdot}$ по отношению к ацетилену понижается в зависимости от при...ды аниона по следующему ряду:

$$ClO_4' > NO_3' > SO_4'' > Cl' > Br' > J' > CNS' > CN'.$$

...ижение окислительного потенциала растворов этих солей может быть ...стигнуто введением в раствор вместо кислот их солей [1]. Таким обра...м роль солей-электролитов, добавляемых в контактный раствор, сво...тся не только и не столько к повышению растворимости соли-катали...тора, как, например, при растворении полухлористой меди или сульфа... ртути, но, главным образом, к повышению устойчивости контактного ...створа в результате снижения величины его окислительного потен...иала и изменению характера взаимодействия ацетилена с контактным ...створом.

С повышением температуры, при прочих равных условиях, устой...вость комплекса любого состава изменяется. Полученные нами данные ... изучению растворимости ацетилена в различных солях в зависимости ... температуры [3] показывает, что это изменение происходит не только ...личественно, но и качественно. Меняются характер взаимодействия ... прочность возникающих связей, о чем свидетельствует изменение зна...ний ΔH и ΔS. Это взаимодействие ослабевает с солями $Hg^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot}$, ...$g^{\cdot}$, но усиливается с солями $Zn^{\cdot\cdot}$ и $Cd^{\cdot\cdot}$.

О тройном комплексе и условиях его обра...ования. Из вышеизложенного, а также из фактического материала ... описанию условий проведения жидкофазных каталитических реакций ...рисоединения различных аддендов к ацетилену видно, что ни в одном ...лучае ацетилен на взаимодействует непосредственно с солями ртути, ...еди, серебра. Все эти соли находятся в растворе в состоянии гидрати...рованных комплексных анионов $[Hg(SO_4)_2]''$, $[HgCl_3]'$, $[CuCl_2]'$, $[Cu_2Cl_3]'$ ... т. д. Ацетилен при пропускании в раствор непосредственно может взаи...одействовать только с таким гидратированным комплексным анионом. ...аким образом, если и образуется какой-либо промежуточный комплекс, ...о он может представлять собой не двойной, а тройной комплекс. Из ...того следует, что катализатор должен обладать сродством и быть способ...ым к комплексообразованию не только с ацетиленом, но и с молекулой ...ддендa, присоединяемой к ацетилену.

Взаимодействие ацетилена с катализатором в контактном растворе ...ожет быть изображено следующим образом:

$$C_2H_2 + K \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} [\text{комплекс}] \xrightarrow{k_3} K + \text{продукт}, \quad (6)$$

...де K — катализатор.

В стационарных условиях

$$v = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} [C_2H_2] [K] \quad (7)$$

...ри низких температурах 20—40°, судя по некоторым кинетическим ...анным [18, 21, 28] $k_2 \gg k_1$ и $v \gg K k_3 [C_2H_2] [K]$, где K — константа равно...есия образования комплекса.

Скорость реакции определяется стадией превращения комплекса. ...ри повышенных температурах (95—100°), судя по нашим данным [1, 3], ...$_2 \ll k_3$ и $v = k_1 [C_2H_2] [K]$. В этом случае скорость процесса определяет...я скоростью образования комплекса или, что, по нашему мнению, ...равильнее, скоростью активации. Если активация ацетилена происхо...ит по типу донорно-акцепторного взаимодействия, то при активации ...ддендa (HOH, HCN, CH_3COOH, HX и др.) имеет место ионно-дипольное ...заимодействие. С повышением температуры в случае солей $Hg^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot}$, ...$g^{\cdot}$ сродство по донорно-акцепторному типу уменьшается, что приводит

к ослаблению взаимодействия между катализатором и ацетиленом. К было ранее отмечено, это приводит не только к количественному, но качественному изменению этого взаимодействия. Это позволяет нам в сказать предположение, что активация ацетилена заключается в е деформации вследствие частичного оттягивания пары π-электронов катализатору. В зависимости от процесса, необходимая степень деформ ции определяется выбором условий, обеспечивающим максимальную изб рательность (состав контактного раствора, температура, время контакт В общем виде это может быть изображено следующей схемой:



Подобного рода взгляды, как известно, высказывались и при рассмотр нии других каталитических процессов. Образующийся активированны комплекс находится в поле окружающих молекул, которые воздейству на него, приводят к непрерывному его изменению вплоть до образовани конечных продуктов. Поэтому вряд ли имеются какие-либо физически основания рассматривать суммарный процесс протекающим через ря последовательных кинетических стадий, тем более что сопряженно протекание процесса энергетически более выгодно, так как приводи к снижению активационного барьера.

Возможность того или иного соединения активировать ацетилен присоединяемый к нему аддend, которое может быть выражено в стремле нии к комплексообразованию, является необходимым, но еще недоста точным условием для использования его в качестве катализатора. И предыдущего рассмотрения следует, что для осуществления процесс должны быть созданы условия, обеспечивающие возможность образова ния тройного активного комплекса.

Если катализатор обладает бóльшим сродством к ацетилену, чем к аддeнду (НА), то преимущественно взаимодействовать будет один аце тилен. Вследствие этого можно ожидать образования комплексов раз личного состава вплоть до карбидов или же полимеризацию ацетилена В случае, если сродство катализатора к аддeнду (НА) больше, чем к ацети лену, то активация последнего будет незначительной, и присоединение к нему аддeнда будет незначительным или вообще не будет иметь места. Скорость активации, являясь кинетической характеристикой, зависит от величины химического потенциала как термодинамической характери стики, выражающей стремление к комплексообразованию катализатора с компонентами реакции. Об этом свидетельствуют полученные нами данные [1, 3], согласно которым существует взаимосвязь между вели чиной окислительного потенциала контактного раствора, как меры акцеп торной способности к притяжению пары π-электронов ацетилена и ско ростью реакции. В этом случае наблюдается линейная зависимость между $\lg k$ и ε, выражаемой уравнением

$$\ln k = \alpha + B\varepsilon,$$

где k — константа скорости, α и B — постоянные; ε — значение окисли тельного потенциала.

Таким образом катализатор как бы распределяется между ацетиленом и присоединяемой к последнему молекулой. Значение «коэффициента распределения» между катализаторами (К) и компонентами А и В должно определиться разностью изменения свободных энергий образования соеди нений КА и КВ в данных конкретных условиях процесса.

Высказанное положение проиллюстрируем следующими примерами:

1. В случае газофазного гидрохлорирования ацетилена на катализа торе $HgCl_2$/уголь наблюдается следующее явление: если через катали-

...р, предварительно продутый азотом, пропускают смесь C_2H_2 и HCl, ...ктивность его все время падает, наблюдается полимеризация ацети-...а и выделение метеллической ртути. При этом адсорбционные коэф-...циенты C_2H_2 и HCl на применяемых носителях одинаковы [29]. ...изведенный нами приближенный расчет «коэффициента распределе-...я» катализатора между C_2H_2 и HCl (при образовании комплексов ...$Cl_2 \cdot C_2H_{2тв}$ и $HgCl_2 \cdot HCl_{тв}$ при 120°C $K = \frac{k_1}{k_2} \approx 150$. Эти данные пока-...вают, что преимущественно должна иметь место активация ацетилена ...ализатором, которая и приводит к реакции его полимеризации и вос-...тновления сулемы до металлической ртути. С целью предотвращения ...азанного явления и создания условий,обеспечивающих избирательное ...правление процесса в сторону синтеза хлористого винила, необходимо, ...обы исходная смесь содержала огромный избыток HCl ($HCl/C_2H_2 \approx 150$). ... так как это практически неосуществимо, то положение может быть ...лучшено тем, что катализатор будет предварительно насыщен HCl. ...йствительно, после предварительного насыщения катализатора газо-...разным HCl выход хлористого винила в этих же условиях достиг 95—...%. Катализатор работал длительное время избирательно, не снижая ...оей активности. Напомним, что в производственных условиях при при-...товлении катализатора наряду с сулемой наносятся в значительных ...личествах и другие хлориды, в частности $BaCl_2$, образующий комплекс ...ипа $Ba(HgCl_3)_2$.

2. При жидкофазном синтезе нитрила акриловой кислоты контактный ...створ состоит из CuCl, NH_4Cl и HCl [30]. Известна большая склонность ...цетилена к образованию различных купро-комплексов.Однако исходная ...есь содержит большой избыток ацетилена (C_2H_2 : HCN $\approx$ 10 : 1). Ука-...нный факт может быть объяснен только тем, что сродство $Cu^{\cdot}$ к HCN ...льше, чем к ацетилену. Понижение соотношения C_2H_2 : HCN в указан-...ых условиях приводит к образованию неактивного цианида меди, ус-...йчивого и выпадающего в осадок.

Вышеизложенное позволяет нам сформулировать следующее поло-...ение: для избирательного проведения процесса исходная смесь должна ...держать избыток того компонента, к которому в данных конкретных ...словиях катализатор обладает меньшим сродством. Детальный анализ ...актического материала показывает, что эти условия, хотя и эмпириче-...ки, выполняются и в других каталитических превращениях ацетилена ...жидко- и парофазная гидратация и т. д.). Это имеет место и при ...роведении многих кислотно-каталитических процессов. Мы здесь не ...касаемся многих вопросов (структурно-химические свойства элементов ...соединения которых могут быть использованы в качестве катализаторов, ...способ приготовления катализатора, специфическое влияние поверхно-...сти в гетерогенных процессах и т. д.), имеющих несомненно весьма су-...щественное значение при изучении процессов. Вместе с тем мы полагаем, ...что затронутые нами вопросы могут помочь в правильном подходе к изу-...чению механизма каталитических превращений ацетилена и, в особенно-...сти, в путях изыскания новых эффективных нертутных катализаторов для таких процессов, как жидкофазная гидратация, гидрохлорирование ацетилена и т. д.

Выводы

1. Критически рассмотрены существующие взгляды на механизм некоторых каталитических превращений ацетилена.

2. Высказаны положения о том, что:

а) катализатор должен быть способен к комплексообразованию как с ацетиленом, так и с присоединяемой к нему молекулой. В стационарных условиях, при активации компонентов, образуется тройной неустойчивый, вероятнее всего, активный комплекс ацетилен — катализатор — аддend.

В ряде случаев скорость суммарной реакции определяется скорост активации компонентов;

б) для обеспечения максимальной избирательности исходная см должна содержать избыток того компонента, к которому в данных кс кретных условиях катализатор обладает меньшим сродством.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила 10. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Флид, И. М. Моисеева, Е. М. Калмыкова, Ж. физ. хими 31, 904, 1957.
2. Р. М. Флид, В. А. Миронов, Докл. АН СССР, 114, 1957.
3. Р. М. Флид, Ю. Ф. Голынец, Ж. прикл. химии (в печати); Ю. Ф. Голыне Канд. диссертация, МИТХТ, 1954.
4. W. H. Carothers, J. Am. Soc., 53, 4203, 1931.
5. Н. Козлов, Ж. прикл. химии, 10, 116, 1937.
6. Е. Н. Мартинсон, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 21, 85, 1947.
7. А. Д. Петров, Успехи химии, 21, 250, 1952.
8. E. H. Ingold, J. Chem. Soc., 125, 1528, 1924.
9. Lawrie, Am. Chem. J., 36, 487, 1906.
10. I. U. Nef, Ann, 29, 8332, 1897; 308, 264, 1899.
11. H. Biltz, Ber., 46, 143, 1913; 60, 2413, 1927.
12. A. Peratoner, R. Spalino, Ber., 34, 2718, 1901.
13. Б. Н. Долгов, Катализ в органической химии, ГХИ, стр. 394, 1949.
14. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, изд. 5-е, ГХИ стр. 339, 342, 412, 1953.
15. А. П. Эльтеков, ЖРФХО, 9, 232, 1877.
16. А. Л. Клебанский, В. Д. Титов, Ж. прикл. химии, 20, 1005, 1947.
17. О. А. Чалтыкян, Ж. общ. химии, 18, 1626, 1943.
18. Г. А. Поспелова, И. Я. Шляпинтох, Н. И. Кобозев, Л. А. Ни колаев, Ж. физ. химии, 21, 65, 1947.
19. С. Арутюнян, С. Марутян, Каучук и резина, № 2, 36, 1937.
20. F. Kainer, Koll. Ztschr., 113, 121, 1949.
21. Schwabe, Voigt, Z. Ph. Ch., 203, 383, 1954.
22. Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, ДАН СССР, 26, 59, 1940.
23. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Кочетков, А. Е. Бори сов и др. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 137, 146, 150, 241, 252, 631, 657, 1945 647, 1946; 105, 189, 289, 657, 1947; 127, 445, 1948; 422, 565, 567, 570, 578, 582 1949.
24. А. Н. Несмеянов, Ж. общ. химии, 21, 2093, 1951.
25. Ю. Ньюлэнд и Р. Фогт, Химия ацетилена, ГИИЛ, стр. 67—150, 1947.
26. З. Ф. Доблер, Кандидатская диссертация, ВНИИСК, 1954.
27. Р. М. Флид и Н. И. Моисеев, Ж. прикл. химии, 27, 1145, 1954.
28. R. N. Frieman, E. R. Kennedy, H. I. Lucas, J. Am. Ch. Soc., 59, 722 1937.
29. F. Patat, P. Weidlich, Helv. Chim. Acta, 3, 783, 1949.
30. Дж. Копенхавер, М. Бигелоу, Химия ацетилена. ИИЛ, стр. 171, 1954

THE KINETICS AND MECHANISM OF THE CATALYTIC CONVERSION OF ACETYLENE

II. ON SOME QUESTIONS CONCERNING THE MECHANISM OF ADDITION OF VARIOUS MOLECULES TO ACETYLENE

R. M. Flid

Summary

A critical examination has been made of existing conceptions on the mechanism o some catalytic conversions of acetylene.

The following principles have been suggested:

The catalyst should be capable of complexating both with acetylene and with th molecule being added. Under steady state conditions a ternary unstable, probably, ace tylene—catalyst—addend complex is formed during activation of the components. In number of cases the over-all rate is determined by the rate of activation of the compo nents.

To obtain the maximum selectivity the initial mixture should contain an excess o the component towards which under the given conditions the catalyst has the least af finity.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 10

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕРМОДИНАМИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

1. ОБ УСЛОВИЯХ РАВНОВЕСИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ТРЕХФАЗНЫХ СИСТЕМ

А. В. Сторонкин

Целью настоящей статьи является обсуждение ряда вопросов термодинамики многокомпонентных гетерогенных систем различных типов. Особого внимания заслуживают вопросы, связанные с влиянием давления, температуры и состава на равновесие трех фаз. Обычно эти вопросы ввиду их сложности обсуждаются с помощью геометрического метода. Отдавая должное геометрическому методу, особенно в связи с его наглядностью, следует указать, что для решения неизученных вопросов термодинамики многофазных систем прежде всего необходим аналитический подход. Хотя принципиальные основы этого подхода были разработаны еще Гиббсом [1], до сих пор еще не все сделано, чтобы условиям равновесия многофазных систем придать формы, удобные для решения различных конкретных вопросов термодинамики многофазных систем.

С математической точки зрения наиболее удобно избрать в качестве переменных состояния давление, температуру и химические потенциалы. Однако поскольку изменения химических потенциалов невозможно задать по желанию или предсказать, такой выбор переменных в практическом отношении является весьма неудобным.

В настоящей статье будут рассмотрены условия равновесия трехкомпонентных трехфазных систем, выраженные через давление, температуру, молярные доли и массы фаз и позволяющие учитывать тип фазового процесса.

Условия равновесия, выраженные через давление, температуру и молярные доли

Для того чтобы вывести условия равновесия трехкомпонентных трехфазных систем в переменных состояния — давление, температура и молярные доли, будем рассматривать трехфазную систему как совокупность двух двухфазных систем, имеющих общую фазу. В качестве общей фазы необходимо брать фазу, содержащую все три компонента. Если же система содержит несколько трехкомпонентных фаз, то в качестве общей фазы надо брать ту фазу, в переменных которой желательно выразить условия равновесия трехфазной системы.

Как известно, равновесие многокомпонентных двухфазных систем описывается обобщенным дифференциальным уравнением Ван-дер-Ваальса [2]. Для трехфазной системы существует два дифференциальных уравнения Ван-дер-Ваальса. Для того чтобы их записать в общем виде, припишем трем сосуществующим фазам индексы i, k и l, которые могут принимать значения 1, 2 и 3. Возьмем в качестве общей фазы i-ую фазу. Тогда трехфазную систему можно рассматривать как совокупность двух двухфазных систем, одна из которых состоит из i-ой и k-ой фаз, а другая

из i-ой и l-ой фаз. В соответствии с этим условием для трехфазной системы справедливы следующие уравнения:

$$\left.\begin{aligned} V_{ik}dp &= \eta_{ik}dT + \varphi_1^{(ik)}dx_1^{(i)} + \varphi_2^{(ik)}\cdot dx_2^{(i)}, \\ V_{il}\cdot dp &= \eta_{il}dT + \varphi_1^{(il)}dx_1^{(i)} + \varphi_2^{(il)}dx_2^{(i)}. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Здесь

$$V_{ik} = V^{(k)} - V^{(i)} - \sum_{q=1}^{2}\left(x_q^{(k)} - x_q^{(i)}\right)\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial x_q}\right)^{(i)}, \quad (2)$$

$$\eta_{ik} = \eta^{(k)} - \eta^{(i)} - \sum_{q=1}^{2}\left(x_q^{(k)} - x_q^{(i)}\right)\left(\frac{\partial \eta}{\partial x_q}\right)^{(i)}, \quad (3)$$

$$\varphi_1^{(ik)} = \zeta_{11}^{(i)}\left(x_1^{(k)} - x_1^{(i)}\right) + \zeta_{12}^{(i)}\left(x_2^{(k)} - x_2^{(i)}\right), \quad (4)$$

$$\varphi_2^{(ik)} = \zeta_{12}^{(i)}\left(x_1^{(k)} - x_1^{(i)}\right) + \zeta_{22}^{(i)}\left(x_2^{(k)} - x_2^{(i)}\right), \quad (5)$$

$$\zeta_{qs} = \frac{\partial^2\zeta}{\partial x_q\cdot\partial x_s}. \quad (6)$$

Выражения для коэффициентов V_{il}, η_{il}, $\varphi_1^{(il)}$ и $\varphi_2^{(il)}$ имеют аналогичный вид и могут быть получены из формул (2)—(5), если в последних индекс k заменить на индекс l. Употребляемые в формулах (1)—(6) символы имеют следующий смысл: ζ — молярный термодинамический потенциал Гиббса, V — молярный объем, p — давление, η — молярная энтропия, T — температура, x — молярная доля. Верхние индексы относятся к фазам, нижние — к компонентам системы.

Коэффициенты V_{ik} и V_{il} являются дифференциальными молярными объемными эффектами для процессов образования соответственно k-ой и l-ой фаз из i-ой фазы. Коэффициенты η_{ik} и η_{il} имеют аналогичный смысл. Поэтому величины

$$\left.\begin{aligned} Q_{ik} &= T\cdot\eta_{ik}, \\ Q_{il} &= T\cdot\eta_{il} \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

являются дифференциальными молярными теплотами образования k-ой и l-ой фаз из i-ой фазы.

Система дифференциальных уравнений (1) выражает условия равновесия трехкомпонентной системы в переменных p, T, $x_1^{(i)}$ и $x_2^{(i)}$. Она линейна относительно дифференциалов указанных переменных. Путем исключения одного из дифференциалов получим четыре разных по форме, но эквивалентных по содержанию дифференциальных уравнения, которые можно рассматривать как дифференциальные уравнения семейств поверхностей в системе координат $p - x_1^{(i)} - x_2^{(i)}$, $T - x_1^{(i)} - x_2^{(i)}$, $p - T - x_1^{(i)}$ и $p - T - x_2^{(i)}$. Полагая, что одна из переменных постоянна, из этих уравнений возможно вывести выражения для производных $\left(\frac{dp}{dx_1^{(i)}}\right)_T$, $\left(\frac{dp}{dx_2^{(i)}}\right)_T$, $\left(\frac{dx_2^{(i)}}{dx_1^{(i)}}\right)_T$, $\left(\frac{dT}{dx_1^{(i)}}\right)_p$, $\left(\frac{dT}{dx_2^{(i)}}\right)_p$, $\left(\frac{dx_2^{(i)}}{dx_1^{(i)}}\right)_p$, $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_1^{(i)}}$, $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_2^{(i)}}$, $\left(\frac{dp}{dx_1^{(i)}}\right)_{x_2^{(i)}}$, $\left(\frac{dp}{dx_2^{(i)}}\right)_{x_1^{(i)}}$, $\left(\frac{dT}{dx_1^{(i)}}\right)_{x_2^{(i)}}$ и $\left(\frac{dT}{dx_2^{(i)}}\right)_{x_1^{(i)}}$, описывающих равновесие в трехкомпонентных трехфазных системах [3].

Поскольку

$$\begin{vmatrix} \varphi_1^{(ik)} & \varphi_2^{(ik)} \\ \varphi_1^{(il)} & \varphi_2^{(il)} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \zeta_{11}^{(i)} & \zeta_{21}^{(i)} \\ \zeta_{12}^{(i)} & \zeta_{22}^{(i)} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} x_1^{(k)} - x_1^{(i)} & x_2^{(k)} - x_2^{(i)} \\ x_1^{(l)} - x_1^{(i)} & x_2^{(l)} - x_2^{(i)} \end{vmatrix}, \tag{8}$$

т.е согласно условиям устойчивости относительно непрерывных изменений состояния

$$\Delta_2^{(i)} = \begin{vmatrix} \zeta_{11}^{(i)} & \zeta_{21}^{(i)} \\ \zeta_{12}^{(i)} & \zeta_{22}^{(i)} \end{vmatrix} > 0, \tag{9}$$

то производные для изотермических и изобарических условий можно записать следующим образом:

$$\left(\frac{dp}{dx_1^{(i)}}\right)_T = \frac{\delta_x^{(i)}}{\begin{vmatrix} V_{ik} & \varphi_2^{(ik)} \\ V_{il} & \varphi_2^{(il)} \end{vmatrix}} \cdot \Delta_2^{(i)}; \tag{10}$$

$$\left(\frac{dp}{dx_2^{(i)}}\right)_T = \frac{\delta_x^{(i)}}{\begin{vmatrix} \varphi^{(ik)} & V_{ik} \\ \varphi_1^{(il)} & V_{il} \end{vmatrix}} \cdot \Delta_2^{(i)}; \tag{11}$$

$$\left(\frac{dx_2^{(i)}}{dx_1^{(i)}}\right)_T = -\frac{\begin{vmatrix} \varphi_1^{(ik)} & V_{ik} \\ \varphi_1^{(il)} & V_{il} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varphi_2^{(ik)} & V_{ik} \\ \varphi_2^{(il)} & V_{il} \end{vmatrix}}; \tag{12}$$

$$\left(\frac{dT}{dx_1^{(i)}}\right)_p = -\frac{\delta_x^{(i)}}{\begin{vmatrix} \eta_{ik} & \varphi_2^{(ik)} \\ \eta_{il} & \varphi_2^{(il)} \end{vmatrix}} \cdot \Delta_2^{(i)}; \tag{13}$$

$$\left(\frac{dT}{dx_2^{(i)}}\right)_p = -\frac{\delta_x^{(i)}}{\begin{vmatrix} \varphi_1^{(ik)} & \eta_{ik} \\ \varphi_1^{(il)} & \eta_{il} \end{vmatrix}} \cdot \Delta_2^{(i)}; \tag{14}$$

$$\left(\frac{dx_2^{(i)}}{dx_1^{(i)}}\right)_p = -\frac{\begin{vmatrix} \varphi_1^{(ik)} & \eta_{ik} \\ \varphi_1^{(il)} & \eta_{il} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varphi_2^{(ik)} & \eta_{ik} \\ \varphi_2^{(il)} & \eta_{il} \end{vmatrix}}. \tag{15}$$

В уравнениях (10), (11), (13) и (14) под $\delta_x^{(i)}$ подразумевается концентрационный определитель, имеющий вид

$$\delta_x^{(i)} = \begin{vmatrix} x_1^{(k)} - x_1^{(i)} & x_2^{(k)} - x_2^{(i)} \\ x_1^{(l)} - x_1^{(i)} & x_2^{(l)} - x_2^{(i)} \end{vmatrix}. \tag{16}$$

При выводе термодинамических дифференциальных уравнений, не только описывающих состояния равновесия трехкомпонентной трехфазной системы, но и учитывающих тип фазового процесса, будет встречаться

определитель

$$\delta_x = \begin{vmatrix} x_1^{(1)} & x_1^{(2)} & x_1^{(3)} \\ x_2^{(1)} & x_2^{(2)} & x_2^{(3)} \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}. \qquad (1$$

Легко убедиться, что справедливы равенства

$$\delta_x = \delta_x^{(1)} = -\delta_x^{(2)} = \delta_x^{(3)}, \qquad (18$$

где выражения для $\delta_x^{(1)}$, $\delta_x^{(2)}$ и $\delta_x^{(3)}$ могут быть получены с помощью фор мулы (16), если индексам i, k и l соответственно приписать следующи значения:

а) $i = 1, \quad k = 2, \quad l = 3;$

б) $i = 2, \quad k = 1, \quad l = 3;$

в) $i = 3, \quad k = 1, \quad l = 2.$

Отметим, что дифференциальные выражения (10) — (15) можно рас сматривать как дифференциальные уравнения проекций пространствен ных кривых, изображающих состояния трехкомпонентных трехфазны систем при изотермических или изобарических условиях. Действительно если в (1) ввести условие постоянства температуры, то получим диффе ренциальное уравнение пространственной кривой в системе координат $p - x_1^{(i)} - x_2^{(i)}$. Дифференциальными уравнениями проекций этой кривой на координатные плоскости $p - x_1^{(i)}$, $p - x_2^{(i)}$ и $x_1^{(i)} - x_2^{(i)}$ являются со ответственно соотношения (10) — (12). Для изобарических условий из (1) получаем дифференциальное уравнение пространственной кривой в системе координат $T - x_1^{(i)} - x_2^{(i)}$. Поэтому соотношения (13) — (15) можно рассматривать как дифференциальные уравнения проекций указанной кривой на координатные плоскости $T - x_1^{(i)}$, $T - x_2^{(i)}$ и $x_1^{(i)} - x_2^{(i)}$. Таким образом соотношения (10) — (12) и (13) — (15) позволяют исследование пространственных кривых, изображающих состояние трехкомпонентных трехфазных систем, свести к исследованию их проекций.

Укажем, что уравнения (10) и (11) описывают, в частности, зависимость давления пара трехкомпонентных растворов, находящихся в равновесии с твердой фазой или другой жидкой фазой, от состава. Соотношение (12) является дифференциальным уравнением изотерм растворимости. Уравнения (13) и (14) описывают, в частности, зависимости температур плавления трехкомпонентных эвтектических смесей от состава. Уравнение (15) является дифференциальным уравнением изобарических кривых составов (например, эвтектической кривой составов).

Условия равновесия, учитывающие тип фазового процесса

Выведенные выше условия равновесия описывают лишь изменения состояния равновесия трехкомпонентной трехфазной системы и не учитывают тип фазового процесса, протекающего в гетерогенной системе. Между тем, даже в одной и той же системе в зависимости от ее природы и характера изменения параметров состояния могут протекать, вообще говоря, различные фазовые процессы, приводящие к неодинаковым результатам. Отсюда следует, что для полной характеристики равновесного гетерогенного процесса необходимо не только задать условия его равновесного протекания, но и учесть возможность различных способов его протекания.

В случае двухфазных систем $F_1 - F_2$ возможны только два фазовых процесса:

$$F_1 \to F_2, \; F_2 \to F_1.$$

Первый из них приводит к увеличению массы фазы F_2 за счет массы фазы F_1, а второй — к противоположному изменению масс сосуществующих фаз.

Поскольку число возможных фазовых процессов в гетерогенной системе равно факториалу числа сосуществующих фаз ($r!$), то оно резко возрастает при увеличении числа сосуществующих фаз.

В случае трехфазных систем $F_1 - F_2 - F_3$ возможны следующие шесть типов фазовых процессов:

$$F_1 \to F_2 + F_3 \, (dm^{(1)} < 0, \; dm^{(2)} > 0, \; dm^{(3)} > 0), \tag{I}$$

$$F_2 + F_3 \to F_1 \, (dm^{(1)} > 0, \; dm^{(2)} < 0, \; dm^{(3)} < 0), \tag{II}$$

$$F_2 \to F_1 + F_3 \, (dm^{(1)} > 0, \; dm^{(2)} < 0, \; dm^{(3)} > 0), \tag{III}$$

$$F_1 + F_3 \to F_2 \, (dm^{(1)} < 0, \; dm^{(2)} > 0, \; dm^{(3)} < 0). \tag{IV}$$

$$F_3 \to F_1 + F_2 \, (dm^{(1)} > 0, \; dm^{(2)} > 0, \; dm^{(3)} < 0), \tag{V}$$

$$F_1 + F_2 \to F_3 \, (dm^{(1)} < 0, \; dm^{(2)} < 0, \; dm^{(3)} > 0), \tag{VI}$$

где в скобках указаны знаки изменений масс сосуществующих фаз $dm^{(1)}$, $dm^{(2)}$ и $dm^{(3)}$ для соответствующих типов фазовых процессов.

Процессы (I) и (II), (III) и (IV), (V) и (VI) относительно друг друга являются прямыми и обратными фазовыми процессами. Путем соответствующих изменений параметров состояния системы возможно осуществлять переходы от прямого процесса к обратному, и наоборот. Но возможны переходы и другого рода. Так, например, процесс (I) может перейти в процесс (IV), и наоборот. При этих переходах будут выполняться условия: $dm^{(1)} < 0$, $dm^{(2)} > 0$ и $dm^{(3)} = 0$. Для переходов от процесса (I) к процессу (VI) и от процесса (VI) к процессу (I) справедливы условия: $dm^{(1)} < 0$, $dm^{(2)} = 0$ и $dm^{(3)} > 0$. И вообще переход от одних фазовых процессов к другим характеризуется тем, что приращения масс фаз, роль которых в фазовых процессах изменяется, становятся равными нулю.

Из изложенного следует, что типы фазовых процессов могут быть охарактеризованы знаками приращений масс сосуществующих фаз [4]. Так, например, по знакам производных $\left(\frac{dm^{(1)}}{dT}\right)_p$, $\left(\frac{dm^{(2)}}{dT}\right)_p$ и $\left(\frac{dm^{(3)}}{dT}\right)_p$, описывающих влияние изменения температуры на массы сосуществующих фаз при изобарических условиях, можно сказать о том, какой фазовый процесс протекает в трехфазной системе при повышении температуры и какой — при понижении. Аналогичные выводы можно сделать по знакам производных $\left(\frac{dm^{(1)}}{dp}\right)_T$, $\left(\frac{dm^{(2)}}{dp}\right)_T$ и $\left(\frac{dm^{(3)}}{dp}\right)_T$, характеризующих влияние изменения давления на массы сосуществующих фаз при изотермических условиях.

Для вывода условий равновесия, учитывающих тип фазового процесса, предположим, что трехкомпонентная трехфазная система материально изолирована от среды. Иначе говоря, предположим, что система не обменивается со средой частицами веществ.

Условия материальной изоляции для трехкомпонентной трехфазной системы можно записать следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} x_1^{(1)} m^{(1)} + x_1^{(2)} m^{(2)} + x_1^{(3)} m^{(3)} &= m_1, \\ x_2^{(1)} m^{(1)} + x_2^{(2)} m^{(2)} + x_2^{(3)} m^{(3)} &= m_2, \\ m^{(1)} + m^{(2)} + m^{(3)} &= m, \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

где m_1, m_2 (общие числа молей 1-го и 2-го компонентов) и m (масса системы, выраженная в молях) — постоянные величины.

Автором статьи было показано [5], что если число уравнений i, выражающих условия материальной изоляции, больше числа фаз r, то число

степеней свободы n-компонентной системы равно

$$f = n + 2 - i. \qquad ($$

Если же число указанных уравнений меньше или равно числу со-ществующих фаз ($i \leqslant r$), то условия материальной изоляции не ска-ваются на числе степеней свободы системы и, следовательно, справед-ва обычная формула

$$f = n - r + 2. \qquad ($$

При $i \geqslant r$ невозможны изменения масс фаз без изменения их состав-В этом случае массы фаз могут рассматриваться как параметры состоян-

Согласно изложенному, условия материальной изоляции (19) сказываются на числе степеней свободы трехкомпонентной трехфаз-системы, поскольку $i = r = 3$. При выполнении условий (19) мас-фаз являются переменными состояния. Путем дифференцирования (получим:

$$\left.\begin{aligned} x_1^{(1)}dm^{(1)} + x_1^{(2)}dm^{(2)} + x_1^{(3)}dm^{(3)} + m^{(1)}dx_1^{(1)} + m^{(2)}dx_1^{(2)} + m^{(3)}dx_1^{(3)} = 0,\\ x_2^{(1)}dm^{(1)} + x_2^{(2)}dm^{(2)} + x_2^{(3)}dm^{(3)} + m^{(1)}dx_2^{(1)} + m^{(2)}dx_2^{(2)} + m^{(3)}dx_2^{(3)} = 0,\\ dm^{(1)} + dm^{(2)} + dm^{(3)} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (2$$

С помощью системы уравнений (22) дифференциалы масс фаз возмо-но выразить через дифференциалы молярных долей, характеризующ-состав сосуществующих фаз. Решая (22) как систему линейных относ-тельно $dm^{(1)}$, $dm^{(2)}$ и $dm^{(3)}$ уравнений, после некоторых преобразов-ний получим:

$$dm^{(1)} = -\frac{1}{\delta_x}\begin{vmatrix} m^{(1)}dx_1^{(1)} + m^{(2)}dx_1^{(2)} + m^{(3)}dx_1^{(3)} & x_1^{(2)} - x_1^{(3)} \\ m^{(1)}dx_2^{(1)} + m^{(2)}dx_2^{(2)} + m^{(3)}dx_2^{(3)} & x_2^{(2)} - x_2^{(3)} \end{vmatrix}, \qquad (2$$

$$dm^{(2)} = -\frac{1}{\delta_x}\begin{vmatrix} m^{(1)}dx_1^{(1)} + m^{(2)}dx_1^{(2)} + m^{(3)}dx_1^{(3)} & x_1^{(2)} - x_1^{(1)} \\ m^{(1)}dx_2^{(1)} + m^{(2)}dx_2^{(2)} + m^{(3)}dx_2^{(3)} & x_2^{(3)} - x_2^{(1)} \end{vmatrix}, \qquad (2$$

$$dm^{(3)} = \frac{1}{\delta_x}\begin{vmatrix} m^{(1)}dx_1^{(1)} + m^{(2)}dx_1^{(2)} + m^{(3)}dx_1^{(3)} & x_1^{(1)} - x_1^{(2)} \\ m^{(1)}dx_2^{(1)} + m^{(2)}dx_2^{(2)} + m^{(3)}dx_2^{(3)} & x_2^{(1)} - x_2^{(2)} \end{vmatrix}, \qquad (2$$

где определитель δ_x выражается по формуле (17).

Уравнения (23) — (25) позволяют выразить производные масс фаз п-давлению и температуре через производные молярных долей по тем ж-переменным. Так, поделив левые и правые части уравнений (23) — (25 на dp при условии постоянства температуры и подставив значения пр-изводных молярных долей по давлению из формул (10) и (11), получи-выражения для производных $\left(\frac{dm^{(1)}}{dp}\right)_T$, $\left(\frac{dm^{(2)}}{dp}\right)_T$ и $\left(\frac{dm^{(3)}}{dp}\right)_T$. Аналогич-ным образом с помощью формул (13), (14) и (23) — (25) можно получит-выражения для производных $\left(\frac{dm^{(1)}}{dT}\right)_p$, $\left(\frac{dm^{(2)}}{dT}\right)_p$ и $\left(\frac{dm^{(3)}}{dT}\right)_p$.

Таким образом, с учетом (18) для изотермических условий получим

$$\left(\frac{dm^{(1)}}{dp}\right)_T = -\frac{1}{(\delta_x)^2}\left\{\frac{m^{(1)}}{\Delta_2^{(1)}}\left[(x_1^{(2)} - x_1^{(3)})\begin{vmatrix} V_{12}\varphi_1^{(12)} \\ V_{13}\varphi_1^{(13)} \end{vmatrix} + (x_2^{(2)} - x_2^{(3)})\begin{vmatrix} V_{12}\varphi_2^{(12)} \\ V_{13}\varphi_2^{(13)} \end{vmatrix}\right] - \right.$$

$$- \frac{m^{(2)}}{\Delta_2^{(2)}}\left[(x_1^{(2)} - x_1^{(3)})\begin{vmatrix} V_{21}\varphi_1^{(21)} \\ V_{23}\varphi_1^{(23)} \end{vmatrix} + (x_2^{(2)} - x_2^{(3)})\begin{vmatrix} V_{21}\varphi_2^{(21)} \\ V_{23}\varphi_2^{(23)} \end{vmatrix}\right] +$$

$$\left. + \frac{m^{(3)}}{\Delta_2^{(3)}}\left[(x_1^{(2)} - x_1^{(3)})\begin{vmatrix} V_{31}\varphi_1^{(31)} \\ V_{32}\varphi_1^{(32)} \end{vmatrix} + (x_2^{(2)} - x_2^{(3)})\begin{vmatrix} V_{31}\varphi_2^{(31)} \\ V_{32}\varphi_2^{(32)} \end{vmatrix}\right]\right\}, \qquad (26)$$

$$\left(\frac{dm^{(2)}}{dp}\right)_T = -\frac{1}{(\delta_x)^2}\left\{\frac{m^{(1)}}{\Delta_2^{(1)}}\left[\left(x_1^{(3)}-x_1^{(1)}\right)\begin{vmatrix} V_{12}\varphi_1^{(12)} \\ V_{13}\varphi_1^{(13)}\end{vmatrix} + \left(x_2^{(3)}-x_2^{(1)}\right)\begin{vmatrix} V_{12}\varphi_2^{(12)} \\ V_{13}\varphi_2^{(13)}\end{vmatrix}\right] - \right.$$

$$-\frac{m^{(2)}}{\Delta_2^{(2)}}\left[\left(x_1^{(3)}-x_1^{(1)}\right)\begin{vmatrix} V_{21}\varphi_1^{(21)} \\ V_{23}\varphi_1^{(23)}\end{vmatrix} + \left(x_2^{(3)}-x_2^{(1)}\right)\begin{vmatrix} V_{21}\varphi_2^{(21)} \\ V_{23}\varphi_2^{(23)}\end{vmatrix}\right] +$$

$$\left. + \frac{m^{(3)}}{\Delta_2^{(3)}}\left[\left(x_1^{(3)}-x_1^{(1)}\right)\begin{vmatrix} V_{31}\varphi_1^{(31)} \\ V_{32}\varphi_1^{(32)}\end{vmatrix} + \left(x_2^{(3)}-x_2^{(1)}\right)\begin{vmatrix} V_{31}\varphi_2^{(31)} \\ V_{32}\varphi_2^{(32)}\end{vmatrix}\right]\right\}, \qquad (27)$$

$$\left(\frac{dm^{(3)}}{dp}\right)_T = -\frac{1}{(\delta_x)^2}\left\{\frac{m^{(1)}}{\Delta_2^{(1)}}\left[\left(x_1^{(1)}-x_1^{(2)}\right)\begin{vmatrix} V_{12}\varphi_1^{(12)} \\ V_{13}\varphi_1^{(13)}\end{vmatrix} + \left(x_2^{(1)}-x_2^{(2)}\right)\begin{vmatrix} V_{12}\varphi_2^{(12)} \\ V_{13}\varphi_2^{(13)}\end{vmatrix}\right] - \right.$$

$$-\frac{m^{(2)}}{\Delta_2^{(2)}}\left[\left(x_1^{(1)}-x_1^{(2)}\right)\begin{vmatrix} V_{21}\varphi_1^{(21)} \\ V_{23}\varphi_1^{(23)}\end{vmatrix} + \left(x_2^{(1)}-x_2^{(2)}\right)\begin{vmatrix} V_{21}\varphi_2^{(21)} \\ V_{23}\varphi_2^{(23)}\end{vmatrix}\right] +$$

$$\left. + \frac{m^{(3)}}{\Delta_2^{(3)}}\left[\left(x_1^{(1)}-x_1^{(2)}\right)\begin{vmatrix} V_{31}\varphi_1^{(31)} \\ V_{32}\varphi_1^{(32)}\end{vmatrix} + \left(x_2^{(1)}-x_2^{(2)}\right)\begin{vmatrix} V_{31}\varphi_2^{(31)} \\ V_{32}\varphi_2^{(32)}\end{vmatrix}\right]\right\}. \qquad (28)$$

Очевидно, что производные (26) — (28) удовлетворяют условию

$$\left(\frac{dm^{(1)}}{dp}\right)_T + \left(\frac{dm^{(2)}}{dp}\right)_T + \left(\frac{dm^{(3)}}{dp}\right)_T = 0. \qquad (29)$$

Для изобарических условий справедливы следующие выражения:

$$\left(\frac{dm^{(1)}}{dT}\right)_p = \frac{1}{(\delta_x)^2}\left\{\frac{m^{(1)}}{\Delta_2^{(1)}}\left[\left(x_1^{(2)}-x_1^{(3)}\right)\begin{vmatrix} \eta_{12}\varphi_1^{(12)} \\ \eta_{13}\varphi_1^{(13)}\end{vmatrix} + \left(x_2^{(2)}-x_2^{(3)}\right)\begin{vmatrix} \eta_{12}\varphi_2^{(12)} \\ \eta_{13}\varphi_2^{(13)}\end{vmatrix}\right] - \right.$$

$$-\frac{m^{(2)}}{\Delta_2^{(2)}}\left[\left(x_1^{(2)}-x_1^{(3)}\right)\begin{vmatrix} \eta_{21}\varphi_1^{(21)} \\ \eta_{23}\varphi_1^{(23)}\end{vmatrix} + \left(x_2^{(2)}-x_2^{(3)}\right)\begin{vmatrix} \eta_{21}\varphi_2^{(21)} \\ \eta_{23}\varphi_2^{(23)}\end{vmatrix}\right] +$$

$$\left. + \frac{m^{(3)}}{\Delta_2^{(3)}}\left[\left(x_1^{(2)}-x_1^{(3)}\right)\begin{vmatrix} \eta_{31}\varphi_1^{(31)} \\ \eta_{32}\varphi_1^{(32)}\end{vmatrix} + \left(x_2^{(2)}-x_2^{(3)}\right)\begin{vmatrix} \eta_{31}\varphi_2^{(31)} \\ \eta_{32}\varphi_2^{(32)}\end{vmatrix}\right]\right\}, \qquad (30)$$

$$\left(\frac{dm^{(2)}}{dT}\right)_p = \frac{1}{(\delta_x)^2}\left\{\frac{m^{(1)}}{\Delta_2^{(1)}}\left[\left(x_1^{(3)}-x_1^{(1)}\right)\begin{vmatrix} \eta_{12}\varphi_1^{(12)} \\ \eta_{13}\varphi_1^{(13)}\end{vmatrix} + \left(x_2^{(3)}-x_2^{(1)}\right)\begin{vmatrix} \eta_{12}\varphi_2^{(12)} \\ \eta_{13}\varphi_2^{(13)}\end{vmatrix}\right] - \right.$$

$$-\frac{m^{(2)}}{\Delta_2^{(2)}}\left[\left(x_1^{(3)}-x_1^{(1)}\right)\begin{vmatrix} \eta_{21}\varphi_1^{(21)} \\ \eta_{23}\varphi_1^{(23)}\end{vmatrix} + \left(x_2^{(3)}-x_2^{(1)}\right)\begin{vmatrix} \eta_{21}\varphi_2^{(21)} \\ \eta_{23}\varphi_2^{(23)}\end{vmatrix}\right] +$$

$$\left. + \frac{m^{(3)}}{\Delta_2^{(3)}}\left[\left(x_1^{(3)}-x_1^{(1)}\right)\begin{vmatrix} \eta_{31}\varphi_1^{(31)} \\ \eta_{32}\varphi_1^{(32)}\end{vmatrix} + \left(x_2^{(3)}-x_2^{(1)}\right)\begin{vmatrix} \eta_{31}\varphi_2^{(31)} \\ \eta_{32}\varphi_2^{(32)}\end{vmatrix}\right]\right\}, \qquad (31)$$

$$\left(\frac{dm^{(3)}}{dT}\right)_p = \frac{1}{(\delta_x)^2}\left\{\frac{m^{(1)}}{\Delta_2^{(1)}}\left[(x_1^{(1)} - x_1^{(2)})\begin{vmatrix}\eta_{12}\varphi_1^{(12)}\\ \eta_{13}\varphi_1^{(13)}\end{vmatrix} + (x_2^{(1)} - x_2^{(2)})\begin{vmatrix}\eta_{12}\varphi_2^{(12)}\\ \eta_{13}\varphi_2^{(13)}\end{vmatrix}\right] - \right.$$
$$- \frac{m^{(2)}}{\Delta_2^{(2)}}\left[(x_1^{(1)} - x_1^{(2)})\begin{vmatrix}\eta_{21}\varphi_1^{(21)}\\ \eta_{23}\varphi_1^{(23)}\end{vmatrix} + (x_2^{(1)} - x_2^{(2)})\begin{vmatrix}\eta_{21}\varphi_2^{(21)}\\ \eta_{23}\varphi_2^{(23)}\end{vmatrix}\right] +$$
$$\left. + \frac{m^{(3)}}{\Delta_2^{(3)}}\left[(x_1^{(1)} - x_1^{(2)})\begin{vmatrix}\eta_{31}\varphi_1^{(31)}\\ \eta_{32}\varphi_1^{(32)}\end{vmatrix} + (x_2^{(1)} - x_2^{(2)})\begin{vmatrix}\eta_{31}\varphi_2^{(31)}\\ \eta_{32}\varphi_2^{(32)}\end{vmatrix}\right]\right\}. \quad (32)$$

Производные (30) — (32) удовлетворяют условию:

$$\left(\frac{dm^{(1)}}{dT}\right)_p + \left(\frac{dm^{(2)}}{dT}\right)_p + \left(\frac{dm^{(3)}}{dT}\right)_p = 0\,. \quad (33)$$

Выведенные уравнения (26)—(28) и (30)—(32) позволяют: а) описать изменения состояния равновесия трехкомпонентной трехфазной системы, б) учесть типы фазовых процессов, протекающих в гетерогенной системе и в) установить условия, при которых один фазовый процесс переходит в другой. Они являются совершенно общими, поскольку приложимы к любой трехкомпонентной трехфазной системе, независимо от того, какие фазовые процессы в ней возможны.

С помощью уравнений (26)—(28) и (30)—(32) можно вывести частные уравнения, которые учитывают изменения составов, лишь затрачиваемых в результате фазового процесса фаз. Вышеперечисленные типы фазовых процессов можно разбить на две группы: а) группа фазовых процессов, в результате которых уменьшается масса лишь одной фазы (процессы (I), (III) и (V), и б) группа фазовых процессов, в результате которых уменьшаются массы двух фаз (процессы (II), (IV) и (VI)).

Полагая для первой группы фазовых процессов, что массы образующихся в результате фазового процесса фаз равны нулю, из уравнений (26)—(28) и (30)—(32) получим уравнения, учитывающие изменение состава фазы, масса которой уменьшается. Так для процесса (1) получим следующие уравнения:

$$\left(\frac{dm^{(1)}}{dp}\right)_T = -\frac{1}{(\delta_x)^2}\frac{m^{(1)}}{\Delta_2^{(1)}}\left[(x_1^{(2)} - x_1^{(3)})\begin{vmatrix}V_{12}\varphi_1^{(12)}\\ V_{13}\varphi_1^{(13)}\end{vmatrix} + (x_2^{(2)} - x_2^{(3)})\begin{vmatrix}V_{12}\varphi_2^{(12)}\\ V_{13}\varphi_2^{(13)}\end{vmatrix}\right], \quad (34)$$

$$\left(\frac{dm^{(2)}}{dp}\right)_T = -\frac{1}{(\delta_x)^2}\frac{m^{(1)}}{\Delta_2^{(1)}}\left[(x_1^{(3)} - x_1^{(1)})\begin{vmatrix}V_{12}\varphi_1^{(12)}\\ V_{13}\varphi_1^{(13)}\end{vmatrix} + (x_2^{(3)} - x_2^{(1)})\begin{vmatrix}V_{12}\varphi_2^{(12)}\\ V_{13}\varphi_2^{(13)}\end{vmatrix}\right], \quad (35)$$

$$\left(\frac{dm^{(3)}}{dp}\right)_T = -\frac{1}{(\delta_x)^2}\frac{m^{(1)}}{\Delta_2^{(1)}}\left[(x_1^{(1)} - x_1^{(2)})\begin{vmatrix}V_{12}\varphi_1^{(12)}\\ V_{13}\varphi_1^{(13)}\end{vmatrix} + (x_2^{(1)} - x_2^{(2)})\begin{vmatrix}V_{12}\varphi_2^{(12)}\\ V_{13}\varphi_2^{(13)}\end{vmatrix}\right], \quad (36)$$

$$\left(\frac{dm^{(1)}}{dT}\right)_p = \frac{1}{(\delta_x)^2}\frac{m^{(1)}}{\Delta_2^{(1)}}\left[(x_1^{(2)} - x_1^{(3)})\begin{vmatrix}\eta_{12}\varphi_1^{(12)}\\ \eta_{13}\varphi_1^{(13)}\end{vmatrix} + (x_2^{(2)} - x_2^{(3)})\begin{vmatrix}\eta_{12}\varphi_2^{(12)}\\ \eta_{13}\varphi_2^{(13)}\end{vmatrix}\right], \quad (37)$$

$$\left(\frac{dm^{(2)}}{dT}\right)_p = \frac{1}{(\delta_x)^2}\frac{m^{(1)}}{\Delta_2^{(1)}}\left[(x_1^{(3)} - x_1^{(1)})\begin{vmatrix}\eta_{12}\varphi_1^{(12)}\\ \eta_{13}\varphi_1^{(13)}\end{vmatrix} + (x_2^{(3)} - x_2^{(1)})\begin{vmatrix}\eta_{12}\varphi_2^{(12)}\\ \eta_{13}\varphi_2^{(13)}\end{vmatrix}\right], \quad (38)$$

$$\left(\frac{dm^{(3)}}{dT}\right)_p = \frac{1}{(\delta_x)^2}\frac{m^{(1)}}{\Delta_2^{(1)}}\left[(x_1^{(1)} - x_1^{(2)})\begin{vmatrix}\eta_{12}\varphi_1^{(12)}\\ \eta_{13}\varphi_1^{(13)}\end{vmatrix} + (x_2^{(1)} - x_2^{(2)})\begin{vmatrix}\eta_{12}\varphi_2^{(12)}\\ \eta_{13}\varphi_2^{(13)}\end{vmatrix}\right]. \quad (39)$$

Для второй группы фазовых процессов аналогичным образом получим авнения, учитывающие изменения составов двух фаз, массы которых еньшаются.

Разумеется, что условие равенства нулю масс образующихся фаз раведливо лишь для бесконечно малых фазовых процессов. Однако авнения, полученные из (26)—(28) и (30)—(32) путем применения этого ловия, справедливы для конечных фазовых процессов. Это в конечном оге объясняется тем, что состояния равновесия гетерогенной системы, зависят от величин масс фаз, если последние не диспергированы. В слуе двухфазных систем раствор — пар таким путем можно получить авнения, описывающие процессы открытого испарения. Уравнения 7)—(39) были выведены другим способом Шрейнемакерсом [4] для ехкомпонентных систем, состоящих из двух твердых фаз и расплава.

Выводы

Выведены термодинамические уравнения, позволяющие: а) описать зменения состояния равновесия трехкомпонентной трехфазной системы переменных давление — температура — молярные доли — массы фаз;) учесть типы фазовых процессов, протекающих в гетерогенной системе;) установить условия, при которых один фазовый процесс переходит другой.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила
11. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

. Д. В. Гиббс, Термодинамические работы, М.—Л., 1950.
. А. В. Сторонкин, Ж. физ. химии, 15, 50, 1941.
. А. В. Сторонкин, Вестник ЛГУ, 2, 115, 1954.
. Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre von Dr. H. W. Bakhuis Roozeboom. Drittes Heft. Die ternären Gleichgewichte. Erster Teil. Systeme mit nur einer Flüssigkeit ohne Mischkristalle und ohne Dampf von Dr. F. A. H. Schreinemakers. Braunschweig, 1911.
5. А. В. Сторонкин, Вестник ЛГУ, 16, 74, 1956.

SOME PROBLEMS CONCERNING THE THERMODYNAMICS OF MULTICOMPONENT HETEROGENEOUS SYSTEMS

I. EQUILIBRIUM CONDITIONS OF TRICOMPONENT, TRIPHASE SYSTEMS

A. V. Storonkin

Summary

Thermodynamic equations have been derived permitting: a) a description of the changes in the equilibrium states of tricomponent triphase systems in the variables pressure—temperature — molar fractions — phase masses; b) an account of the types of phase processes taking place in a heterogeneous system; c) the establishment of conditions under which a given phase process makes a transition to another one.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ И СТАЦИОНАРНО ПОТЕНЦИАЛА АМАЛЬГАМЫ ЦИНКА В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ

С. А. Николаева и Л. Луми

Исследование кинетики растворения металлов в кислотах предста
ляет несомненный интерес с точки зрения более глубокого понимания з
кономерностей гетерогенного процесса. Данная работа находится в н
посредственной связи с циклом работ по исследованию кинетики раств
рения металлов в кислотах, проведенных под руководством про
Я. В. Дурдина [1—6].

Кинетика растворения амальгамы цинка в соляной кислоте исслед
вана в работе Вагнера и Трауда [7]. В этой работе авторами было пока
зано, что растворение амальгамы цинка происходит по электрохимич
скому механизму без участия локальных элементов, т. е. что скорост
растворения цинка определяется анодным процессом выхода ионов м
талла в раствор и катодным процессом выделения водорода. Детально
исследование кинетики растворения металлического цинка было прове
дено в работах К. А. Дворкина и Я. В. Дурдина [5, 6]. В этих работа
была исследована зависимость скорости растворения и стационарног
потенциала монокристаллического цинка очень высокой степени чистот
от концентрации кислоты, от интенсивности перемешивания раствора
от температуры. Как показали результаты опытов, растворение метал
лического цинка происходит по электрохимическому механизму с тем
пературным коэффициентом ~2 при увеличении температуры на 10°

Так же как и у кадмия [4], стационарный потенциал цинка смещается
с повышением концентрации соляной кислоты в отрицательную сторону
Однако при исследовании металлического цинка, авторы указывают, что
даже небольшие изменения в физической структуре металла сильно
сказываются на скорости его растворения [5]. Чтобы избежать влияния
физической неоднородности поверхности, нами было предпринято исследование кинетики растворения амальгамы цинка.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. Реактивы, употреблявшиеся в опытах, подвергались специальной очистке. Цинк марки х. ч. дополнительно очищался фракционной дистилляцией в вакууме. Ртуть очищалась предварительно путем промывания в разбавленной азотной кислоте, содержащей 5% $Hg_2(NO_3)_2$, после чего дистиллировалась в вакууме. Соляная кислота получалась из дважды перекристаллизованного хлористого калия и серной кислоты марки х. ч. Хлористый цинк получался из очищенных нами металлического цинка и соляной кислоты.

Во всех опытах была использована 3,5% амальгама цинка, которая приготовлялась путем растворения цинка в ртути. Эта амальгама имеет твердую фазу при комнатной температуре, но при температуре опытов она была жидкой. Спектральный анализ, который был произведен на кафедре аналитической химии Тартуского государственного университета старшим лаборантом Э. Педаком, показал, что в использованной нами амальгаме цинка, кроме цинка и ртути, были еще следы меди (дуга постоянного тока на угольных электродах).

Все опыты проводились при 50±0,1° по методике, описанной в работах [4, 5]. Вспомогательным электродом служил насыщенный каломельный полуэлемент. Реакционный сосуд имел объем 400 *мл*, так что концентрация соляной кислоты во время опыта практически оставалась постоянной. Скорость растворения v измерялась ко-

[колич]еством водорода, выделявшегося в одну минуту с 1 $см^2$ поверхности амальгамы. [Вел]ичина рабочей поверхности амальгамы была 13,8 $см^2$. Объем водорода приводился [к н]ормальным условиям. Опыты проводились с перемешиванием и без перемешива[ния] раствора. Скорость перемешивания раствора характеризовалась числом оборо[тов] мешалки прибора ω в одну минуту.

Результаты опытов. В начале каждого опыта при растворе[н]ии амальгамы цинка наблюдался индукционный период, во время [ко]торого скорость растворения и стационарный потенциал устанавлива[ли]сь до некоторой постоянной величины. Наличие индукционного периода в данном случае связано, по-видимому, с установлением температурного режима в начале опыта, а также с на[ли]пливанием пузырьков водорода на [по]верхности амальгамы в начальный [пе]риод опыта.

Скорость растворения амальгамы [ц]инка исследовалась в области концен[тр]аций от 0,5 до 5 *N* HCl. Результаты [эт]их опытов показаны на рис. 1. Дан[н]ые относятся к условиям перемеши[в]ания раствора ω = 250 об/мин. Как [в]идно из рисунка, зависимость *v* от [к]онцентрации соляной кислоты имеет [в]ид обычной показательной кривой, [н]аблюдавшейся при растворении хро[м]а, железа, кадмия и цинка [1—6], а [т]акже в случае катодного процесса вы[д]еления водорода на ртути [10]. По [д]анным рис. 1 составлена табл. 1, [в] которой даны средние значения скоростей растворения, а также стацио[н]арных потенциалов в разных концен[т]рациях соляной кислоты.

Зависимость скорости растворения (*v*) и стационарного потенциала (φ) растворяющейся амальгамы цинка от концентрации HCl. Цифры у точек на кривой скорости растворения — число опытов, из которых вычислялась средняя величина данной точки

Из рис. 1 и табл. 1 видно, [ч]то величина стационарного потенциа[л]а делается более отрицательной при увеличении концентрации соляной [к]ислоты. По сравнению со стационарным потенциалом монокристалли[ч]еского цинка [6] в тех же концентрациях соляной кислоты, стационар[н]ый потенциал амальгамы цинка более отрицателен в среднем примерно на 50—60 mV.

Таблица 1

Зависимость *v* и φ от концентрации HCl

c_{HCl}, *N*	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0
v	0,0007	0,0012	0,0025	0,0040	0,0120	0,0355	0,156
φ V (НКЭ)	—0,850	—0,888	—0,912	—0,930	—0,940	0,944	—0,948

Влияние перемешивания раствора является одним из факторов, помогающих выяснить механизм протекания гетерогенного процесса. Опыты по изучению влияния перемешивания раствора на скорость растворения амальгамы цинка показали, что оно практически отсутствует в HCl

от 0,5 до 2,0 N концентрации, и весьма заметно в более концентриров ных растворах кислоты. Причиной влияния перемешивания раствора скорость растворения амальгамы цинка может быть практическая рав весность ее стационарного потенциала [4], [11]. В пользу такого пред ложения говорит то обстоятельство, что перемешивание раствора из няет также величину стационарного потенциала. При $\omega = 250$ об/м стационарный потенциал более отрицателен, чем при $\omega = 0$. Измене скорости растворения связано с изменением стационарного потенци уравнения Тафеля, приведенного к виду:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = b \lg \frac{v_1}{v_2},$$

где v_1 и φ_1— скорость растворения и стационарный потенциал соотв ствуют $\omega = 250$ об/мин., а v_2 и φ_2 — условию $\omega = 0$; рассчитанное зн чение b при 50° равно 0,128 V.

В табл. 2 приведены экспериментальные и рассчитанные величин отношения скоростей растворения при перемешивании и без перемеш вания раствора.

Как видно из таблицы, экспериментальные и рассчитанные величин v_1/v_2 довольно хорошо совпадают между собой.

Таблица 2

Влияние перемешивания раствора на скорость растворения и на стационарны потенциал растворяющейся амальгамы цинка

c_{HCl}, N	v_1/v_2 опытн.	$\Delta\varphi$, mV	v_1/v_2 рассч.	c_{HCl}, N	v_1/v_2 опытн.	$\Delta\varphi$, mV	v_1/v_2 рассч.
0,5	1,0	2	1,0	4,2	1,75	32	1,8
1,2	1,0	7	1,1	5,0	1,53	—	—
2,0	1,0	8	1,1	5,0	1,53	—	—
3,0	1,3	21	1,4	5,0	1,49	—	—
4,1	1,8	27	1,65				

Нами была исследована температурная зависимость данного процес са. Величины полученных значений температурных коэффициентов при ведены в табл. 3.

Как видно из таблицы, среднее значение температурного коэффициент равно 2,1. Высокое значение температурного коэффициента говори о том, что скорость растворения амальгамы цинка при данном стационарном потенциале контролируется электрохимической стадией. Влияние же перемешивания раствора на скорость растворения амальгамы цинка обусловлено тем, что стационарный потенциал амальгамы цинка определяется концентрацией ионов цинка у растворяющейся поверхности. Перемешивание раствора уменьшает эту концентрацию и благодаря этому стационарный потенциал смещается в более отрицательную сторону, что увеличивает скорость катодного процесса выделения водорода, а следовательно, и скорость растворения амальгамы цинка. Чтобы проверить справедливость этого предположения, мы изменяли концентрацию ионов цинка у поверхности амальгамы путем добавления в раствор кислоты хлористого калия или хлористого цинка. В первом случае концентрация ионов цинка будет снижена за счет увеличения степени комплексо-

Таблица 3

Зависимость скорости растворения амальгами цинка от температуры

c_{HCl}, N	v_{t+10}/v_t
4,11	2,13
4,11	2,19
4,23	2,0
2,0	2,0

образования *, а во втором случае концентрация ионов цинка будет увеличена. При этом между изменением величины стационарного потенциала и изменением скорости растворения амальгамы цинка должно соблюдаться соотношение (1).

Нами были проведены соответствующие опыты и результаты их представлены в табл. 4, где величины v_1 и φ_1 относятся к чистой кислоте, а v_2 и φ_2 — к кислоте, содержащей соль.

Таблица 4

Влияние добавки солей KCl и $ZnCl_2$ на скорость растворения и на стационарный потенциал амальгамы цинка

c_{HCl}, *N*	Концентр. добавл. соли, *N*		v_1/v_2 эксп.	$\varphi_1-\varphi_2$, mV	v_1/v_2 рассч.
1,09	0,25	$ZnCl_2$	2,04	—44	2,05
2,0	0,25	$ZnCl_2$	2,12	—39	1,96
0,45	1,0	KCl	0,75	+15	0,78
0,54	2,0	KCl	0,50	+51	0,44
0,51	1,0	KCl	0,72	+21	0,71

Мы видим, что в данном случае получается вполне хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных величин.

Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные показывают, что закономерности, которые определяют кинетику растворения амальгамы цинка в соляной кислоте, аналогичны закономерностям, определяющим кинетику растворения металлического кадмия в соляной кислоте [4]. Закономерности кинетики растворения кадмия были объяснены с точки зрения практической равновесности его стационарного потенциала. Это объяснение впоследствии нашло подтверждение в работах Л. Киша [12], В. И. Кравцова и И. С. Логиновой [13].

Поведение амальгамы цинка в соляной кислоте также может быть объяснено практической равновесностью ее стационарного потенциала. В этом случае скорость растворения амальгамы определяется скоростью катодного процесса выделения водорода при данном потенциале, зависящем от концентрации ионов цинка у растворяющейся поверхности.

Таблица 5

Сравнение относительного увеличения скорости растворения цинка и амальгамы цинка с увеличением скорости катодного процесса выделения водорода на ртути

c_{HCl}, *N*	1	3	5
w' Zn	1	4,6	38
w' амальгамы Zn	1	10,0	130
w (катодного процесса) Hg	1	6,1	65
w Zn	1	2,6	13
w амальгамы Zn	1	4,0	43

Попытаемся сравнить относительное увеличение скорости растворения амальгамы цинка при возрастании концентрации соляной кислоты с увеличением скорости катодного процесса выделения водорода на ртути. Под «относительным увеличением скорости процесса» (*w*) подразумевается отношение скорости процесса в соляной кислоте данной концентрации к скорости процесса в 1 *N* кислоте. Такие сравнения были проделаны в работе Я. В. Дурдина для хрома [3] и в работе Я. В. Дурдина и С. А. Николаевой для кадмия [4]. Данные для катодного процесса

* Склонность цинка к комплексообразованию хорошо подтверждается данными [8].

выделения водорода взяты из работы З. А. Иофа и В. Степановой [1 и пересчитаны так, как это было сделано в работе [4], а данные для цин взяты из работы К. А. Дворкина [6].

Величины относительных скоростей даны в табл. 5, где значения представляют собой экспериментальные отношения скоростей соотве ствующих процессов, а w — отношение этих скоростей, когда скорос процесса в кислоте данной концентрации пересчитана на постоянн потенциал, равный стационарному потенциалу в 1 N соляной кислот Расчет производился по формуле [3, 4]:

$$\lg w' = \lg w - \frac{\Delta\varphi}{b}. \quad (\text{:}$$

Увеличение скорости растворения при постоянном потенциале должн быть величиной того же порядка, что и увеличение скорости катодно процесса выделения водорода в том случае, когда адсорбционные проце сы на сравниваемом электроде происходят аналогично тому, как это име место на ртутном катоде. Поэтому строго количественного совпадени в данном случае мы не можем ожидать. Величины же w амальгамы Z имеют более близкое значение к соответствующим величинам w катодно процесса Hg, а не к величинам w Zn. Это и понятно, поскольку протека ние катодного процесса на амальгамах, согласно Бокрису [14], мало отли чается от протекания его на чистой ртути в отсутствие адсорбционны явлений.

Как отмечалось в работах [4—6], вопрос о влиянии перемешивани является наиболее трудным при объяснении закономерностей кинетик растворения металлического кадмия и цинка. В данном случае при рас творении амальгамы цинка этот вопрос решается гораздо легче, приче не только качественно, но и количественно. Однако, если сравнить изме нение влияния перемешивания раствора на скорость растворения с увеличением концентрации кислоты в случае амальгамы цинка с одной стороны, а также в случае металлического кадмия и цинка — с другой, то можно заметить, что в первом случае оно возрастает с увеличением концентрации соляной кислоты, достигая максимального значения в области 4 N соляной кислоты. Во втором случае влияние перемешивания раствора на скорость растворения непрерывно падает с увеличением концентрации соляной кислоты. Такое кажущееся на первый взгляд несоответствие может быть объяснено следующим образом. Влияние перемешивания раствора на процесс растворения зависит от перепада концентраций ионов исследуемого металла у его поверхности и в растворе.

Чем больше эта разница, тем больше влияние перемешивания раствора. В нашем случае мы можем считать концентрацию ионов цинка в растворе практически равной нулю. Поверхностная же концентрация ионов металла является функцией его скорости растворения. Поэтому при очень малых скоростях растворения мало́ или практически отсутствует влияние перемешивания раствора на скорость растворения. По мере увеличения скорости растворения в связи с ростом концентрации ионов цинка у поверхности должно возрастать и влияние перемешивания раствора. Однако при очень высоких скоростях растворения, наблюдаемых в случае концентрированных растворов соляной кислоты, интенсивное выделение пузырьков водорода приводит к резкому увеличению роли автоперемешивания и в отсутствие дополнительного вращения мешалки. Отсюда мы можем сделать вывод, что влияние перемешивания раствора на скорость растворения металлов, растворяющихся при практически равновесном потенциале, должно иметь максимум в некоторой области концентраций. Следует отметить, что этот вывод справедлив только в том случае, когда отсутствуют другие факторы, также влияющие на скорость растворения, как, например, закрывание поверхности растворяющегося металла газообразным водородом, на что указывалось в работах [4, 5].

Выводы

1. Исследованы скорость растворения и потенциал растворяющейся амальгамы цинка в HCl от 0,5 до 5 N.
2. Изучено влияние перемешивания, температурный коэффициент и влияние добавки солей $ZnCl_2$ и KCl на кинетику растворения амальгамы цинка.
3. Полученные результаты хорошо согласуются с предположением о том, что скорость растворения амальгамы цинка определяется скоростью катодного процесса выделения водорода при данном стационарном потенциале, определяемом концентрацией ионов цинка у растворяющейся поверхности амальгамы.

Государственный университет
Тарту

Поступила
13. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. В. Дурдин и А. М. Маркевич. Ж. общ. химии, 19, 2131, 1949.
2. Я. В. Дурдин и М. А. Оранская, Ж. общ. химии, 21, 604, 1951.
3. Я. В. Дурдин, Ж. общ. химии, 22, 2, 1952.
4. Я. В. Дурдин и С. А. Николаева, Вестн. ЛГУ, № 5, 163, 1955.
5. К. А. Дворкин и Я. В. Дурдин, Вестн. ЛГУ, № 4, 99, 1956.
6. К. А. Дворкин, Диссертация ЛГУ, 1949.
7. C. Wagner, W. Traudt, Z. Elektrochem., 44, 391, 1938.
8. H. Gerischer, Z. Elektrochem., 202, 302, 1953.
9. Я. В. Дурдин и С. А. Николаева, Вестник ЛГУ, № 4, 83, 1956.
10. З. А. Иофа и В. А. Степанова, Ж. физ. химии, 19, 125. 1945.
11. Я. М. Колотыркин, Ж. физ. химии, 25, 1248, 1951.
12. Л. Киш, Исследование кинетики электродных процессов на хроме, кадмии и амальгаме кадмия в связи с электрохимической теорией растворения металлов, автореф. канд. диссертации, ЛГУ, 1956.
13. В. И. Кравцов и И. С. Логинова, Ж. физ. химии, 31, 2438, 1957.
14. Y. O'M Bockris, Chem. Rev., 43, 525, 1948.

A STUDY OF THE RATE OF DISSOLUTION AND POTENTIAL OF ZINC AMALGAM DISSOLVING IN HYDROCHLORIC ACID

S. A. Nikolaeva* and *L. Lumi

Summary

The rate of dissolution and the steady state potential of zinc amalgam dissolving in 0.5 to 5 N HCl have been investigated. Stirring was found to affect both the dissolution rate and the steady state potential of the amalgam. The addition of $ZnCl_2$ shifted the potential to the positive, lowering the dissolution rate; addition of KCl led to a negative shift, increasing the rate. The results obtained are in good agreement with the view that the rate of zinc amalgam dissolution is determined by the rate of hydrogen evolution at the cathode at the given steady state potential, which is determined by the concentration of zinc ions at the dissolving zinc amalgam surface.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 №

ТЕОРИЯ АДСОРБЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Е. В. Вагин и А. А. Жуховицкий

Среди различных способов извлечения и разделения смесей в химической и нефтяной промышленностях все большее значение приобретаю адсорбционные методы. Особенно широкое распространение получаю различные варианты хроматографического метода Цвета. Одним из вариантов этого метода является адсорбционно-термическое разделение, основанное на движении адсорбционной полосы вдоль слоя адсорбента по влиянием перемещающегося температурного поля.

Несмотря на наличие значительного числа опубликованных работ а также широкое использование процесса в промышленности, не сформулирована еще теория адсорбционно-термического разделения.

Рассмотрение Виртом [1] адсорбционно-термического разделения на основе аналогии с ректификацией, а также предложенное Яновским [2 толкование процесса с позиции теории вытеснительного анализа Тизелиуса [3] являются весьма приближенными решениями задачи.

В настоящем сообщении излагаются основные положения общей теории адсорбционно-термического разделения, в основу которой положена динамика процесса.

В первой части будет рассмотрен процесс формирования фронта одного вещества при термической десорбции и установлены зависимости, определяющие положение фронта веществ с линейными и ленгмюровскими изотермами адсорбции. В этой части сообщения обсуждены вопросы распределения нескольких веществ в процессе адсорбционно-термического разделения, а также размывания границ соприкосновения компонентов.

Целесообразно вначале кратко обсудить физические причины, вызывающие термическое разделение. Как известно, все хроматографические методы основываются на различных скоростях перемещения адсорбированных веществ вдоль слоя адсорбента, что объясняется разной адсорбируемостью компонентов. Метод термического разделения отличается от других методов природой фактора, вызывающего это движение.

При движении печи вдоль слоя происходит нагревание адсорбента и, следовательно, десорбция адсорбата. Благодаря возникающему локальному повышению давления появляется гидродинамическое течение, которое приводит для случая смеси к разделению веществ.

Разберем простейший случай термической десорбции — распределения в температурном поле одного вещества.

Пусть длина слоя адсорбента бесконечно велика, температурное поле в печи задано и не зависит от времени, причем в сечении, перпендикулярном оси колонны, температуры всех точек одинаковы. Пусть печь, создающая это температурное поле, движется с некоторой скоростью. Допустим, что скорость адсорбции бесконечна велика, а продольная диффузия отсутствует.

На рис. 1 изображены отдельные этапы формирования фронта вещества на адсорбенте. Позиции *б* соответствуют начальному положению, при котором на адсорбент нанесено некоторое количество вещества. Остальное пространство в колонне занято газом-носителем, адсорбция которого равна нулю. Газ-носитель может входить и удаляться из адсорбера.

Перемещение температурного поля из $б_1$ в $в_1$ вызывает соответствующее перемещение адсорбированного вещества из $б_2$ в $в_2$. При этом изменяется характер распределения вещества, так как на участке слоя с адсорбированным веществом температура переменна, а давление постоянно. Количество же адсорбированного вещества при постоянном давлении определяется температурой в соответствии с уравнением изобары адсорбции $a = f(T)$. Количество вещества, адсорбированного на задней грани, будет непрерывно уменьшаться, а сама грань будет неподвижна относительно слоя адсорбента. Вещество, десорбированное с задней части фронта, адсорбируется в передней части фронта, причем количество адсорбированного на единицу адсорбента вещества на передней грани будет постоянно, так как температура в этом месте колонны еще равна начальной температуре. Адсорбция вещества в передней части фронта приводит к движению передней грани относительно слоя адсорбента. Формирование фронта заканчивается тогда, когда в каждом сечении количество вещества и температура будут находиться в полном соответствии, определяемом изобарой $a(T)$, и в дальнейшем стабильный фронт будет двигаться по слою со скоростью, равной скорости печи. Это состояние изображено на рис. 1 позицией $г$.

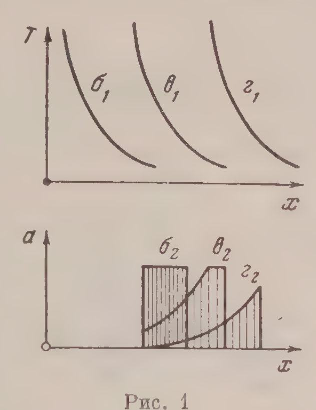


Рис. 1

Таким образом, после окончания формирования фронта перемещающемуся полю температур соответствует перемещающееся с такой же скоростью распределение адсорбированного вещества. Связь между температурным полем и распределением вещества определяется уравнением изобары. В частности, для линейной изотермы адсорбции:

$$a = Ae^{Q/RT}. \tag{1}$$

Для случая десорбции одного вещества задание зависимостей $a(T)$ при $P = \text{const}$ и $T(x)$ исчерпывает задачу и представляет возможность найти температуру T_1, определяющую положение передней грани образовавшегося фронта.

Термическая десорбция одного вещества

Рассмотрим задачу о движении полосы, содержащей один компонент. Обозначим количество адсорбированного вещества на единицу сечения адсорбера через a_0, температуру, соответствующую передней грани сформированного фронта,— через T_1. Пусть $a(T)$ — уравнение изобары, а $T(x)$ (см. рис. 2) перемещается вдоль слоя со скоростью W_n. Началу координат ($x = 0$) соответствует бесконечно большая температура.

Элементарное количество адсорбированного вещества будет равно

$$da = a\,(T)\,dx \tag{2}$$

или выражая x через T,

$$da = a\,(T)\,\frac{1}{T'\,(x)} \cdot dT \tag{2'}$$

Все количество адсорбированного вещества составит

$$a_0 = \int\limits_{\infty}^{T_1} a\,(T)\,\frac{1}{T'\,(x)}\,dT. \tag{3}$$

Так как x однозначно определяет T, то $a(T)\frac{1}{T'(x)} = \varphi(T)$ и

$$a_0 = \int_{\infty}^{T_1} \varphi(T)\,dT. \qquad (3'$$

Из выражения (3′) может быть определена температура T_1.

Чтобы определить длину слоя, которую з нимает стабильный фронт вещества, проинтегр руем уравнение (2) по x:

$$a_0 = \int_0^l a(T)\,dx. \qquad (4$$

Так как $T = T(x)$, то

$$a_0 = \int_0^l f(x)\,dx. \qquad (4'$$

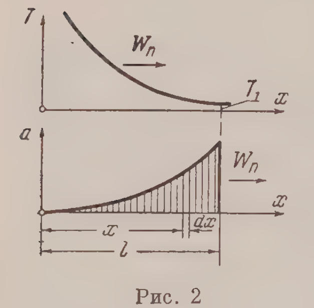


Рис. 2

Из уравнения (4′) может быть определен величина l.

Из основных уравнений термической де сорбции (3′) и (4′) следует, что увеличени количества адсорбированного вещества вызывает уменьшение T_1 и уве личение l.

Разберем несколько частных случаев термической десорбции одного вещества.

Термическая десорбция газа с линейной изотермой адсорбции

Изобара адсорбции газа с линейной изотермой определяется уравнением (1).

Пусть температурное поле характеризуется равнобочной гиперболой:

$$T = \frac{E}{x}. \qquad (5)$$

Определим по уравнению (4′) длину слоя, занимаемую стабильным фронтом газа:

$$a_0 = \int_0^l Ae^{Qx/RE}\,dx.$$

После интегрирования получаем длину фронта l:

$$l = \frac{RE}{Q}\ln\left(1 + \frac{a_0 Q}{ARE}\right). \qquad (6)$$

Температура передней грани фронта T_1 определяется из (5) и (6).

$$T_1 = \frac{Q}{R}\,\frac{1}{\ln\left(1 + \frac{a_0 Q}{ARE}\right)}. \qquad (7)$$

Из формулы (7) видно, что при прочих равных условиях уменьшение величны E понижает температуру передней грани фронта. Из этого же уравнения следует, что при прочих равных условиях увеличение адсорбционной емкости адсорбента приводит к повышению температуры передней грани фронта.

Термическая десорбция газа с изотермой адсорбции Ленгмюра

Изобара адсорбции по Ленгмюру выражается уравнением:

$$a = \frac{Ae^{\frac{Q}{RT}}}{1 + Be^{\frac{Q}{RT}}}. \tag{8}$$

Температурное поле, так же как и для предыдущего случая, описывается равнобочной гиперболой (5).

Воспользуемся уравнением (4) и определим длину слоя, занимаемую стабильным фронтом газа:

$$a_0 = \int_0^l \frac{Ae^{Qx/RE}}{1 + Be^{Qx/RE}}\,dx,$$

откуда

$$l = \frac{RE}{Q} \ln \frac{(1 + B)\,e^{a_0 QB/ARE} - 1}{B}. \tag{9}$$

Так же как и уравнение (6), уравнение (9) описывает логарифмическую зависимость длины фронта от свойства адсорбента и адсорбата, величины, характеризующей температурное поле и количества нанесенного на адсорбент газа.

Для определения температуры передней грани фронта воспользуемся уравнениями (5) и (9):

$$T_1 = \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{\ln \frac{1}{B}\left[(1 + B)\,e^{a_0 QB/ARE} - 1\right]}. \tag{10}$$

Уравнение (10) показывает, что при прочих равных условиях (в том числе и равных количествах нанесенного вещества a_0) чем меньше E, тем ниже температура передней грани фронта.

Уравнение (10), так же как и уравнение (7), выведено для случая термической десорбции одного вещества при условии бесконечно большой температуры на горячем конце адсорбера. Представляет интерес определение температуры переднего фронта вещества в случае конечной температуры на горячем конце адсорбера. Если задаться длиной адсорбера L, то температура переднего фронта T_L будет равна

$$T_L = \frac{Q}{R}\frac{1}{\ln \frac{1}{B}\left[\dfrac{(1 + B)e^{\frac{a_0 QB}{ARE}} - 1}{1 - e^{\frac{a_0 QB}{ARE} - \frac{QL}{RE}}}\right]}. \tag{10'}$$

Вывод формулы (10′) аналогичен выводу формулы (10).

Распределение веществ в процессе адсорбционно-термического разделения

Рассмотрим механизм процесса термического разделения смеси нескольких газов.

Оставим в силе принятые раньше приближения, будем считать скорость сорбции бесконечно большой, а продольную диффузию — отсутствующей.

Движение температурного поля вызывает в каждом сечении десорбцию одних компонентов и адсорбцию других и, как результат этих процессов, течение газов через адсорбент.

Для любого i-го компонента разделяемой смеси справедливы ур
нения

$$-\frac{\partial \alpha c_i}{\partial x} = \frac{\partial a_i}{\partial t} \quad (\,$$

$$a_i = f\,(c_1,\ c_2 \ldots c_n, T). \quad (\,$$

где x — расстояние от начала слоя, t — время, α — линейная скорос
потока, c_i— концентрация, a_i— величина адсорбции, T — температу
Уравнение (11) является основным уравнением динамики сорбции
выражает материальный баланс вещества, уравнение (12) — термическ
уравнение адсорбции одного компонента из газовой смеси. Системы ура
нений, аналогичные системе (11), (12), встречаются в ряде работ по д
намике сорбции [4, 5, 6]. Отличие написанных выше выражений от ура
нений в указанных работах заключаются в том, что в нашем случае те
пература T является функцией x и t. Эта зависимость целиком опред
ляется законом движения печи, так как мы будем полагать, что темп
ратура в любой точке адсорбента точно равна температуре печи в это
месте.

Таким образом, зависимость

$$T = T\,(x,\ t) \quad (13)$$

должна быть задана законом движения и характеристикой печи.

Для термической десорбции характерно непостоянство α, поэтому α в уравнении (11) введено под знак дифференциала. Система уравнений (11) и (12) содержит для n компонентов $(2n + 1)$ неизвестных функций так как кроме c_i и a_i искомой функцией является и α. Число же уравнений равно $2\ n$.

Недостающее уравнение вытекает из требования постоянства давления во всех точках адсорбента:

$$T \sum_{i=1}^{n} c_i = B. \quad (14)$$

Это уравнение справедливо для смеси идеальных газов. Здесь $B = \frac{P}{R}$, где P — общее давление в системе, а R — газовая постоянная.

Таким образом, система уравнений (11), (12), (13) и (14) при соответствующих краевых и начальных условиях позволяет определить искомое распределение веществ в любой момент времени.

Для случая асимптотического распределения, перемещающегося со скоростью w, все концентрации c_i, величины абсорбции a_i и, следовательно, скорости α могут быть связаны одной общей переменной y, которая имеет вид:

$$y = x - wt. \quad (15)$$

Уравнение (15) является уравнением движения волны, где w — скорость движения адсорбционной волны, равная скорости движения печи.

После замены переменных x и t в уравнении (11) имеем

$$\frac{d\alpha c_i}{dy} = w\frac{da_i}{dy}.$$

Интегрирование этого уравнения дает:

$$\alpha c_i = wa_i + K.$$

Постоянная интегрирования $K = 0$, так как $c_i = 0$ соответствует $a_i = 0$; следовательно,

$$\alpha c_i = wa_i. \quad (16)$$

Последнее уравнение вместе с уравнением (14) и термическим уравнением адсорбции (12) образует алгебраическую систему уравнений, характеризующую асимптотическое распределение.

Остановимся на некоторых частных случаях термического разделения и определим для них асимптотическое распределение.

Асимптотическое распределение веществ с линейными изотермами адсорбции

В рассматриваемом случае все компоненты разделяемой смеси имеют линейные изотермы адсорбции $a_i = \Gamma_i c_i$ с неравнозначными коэффициентами адсорбции Γ_i, зависящими лишь от температуры.

Уравнение (16) принимает вид:

$$\alpha = \Gamma_i w. \qquad (17)$$

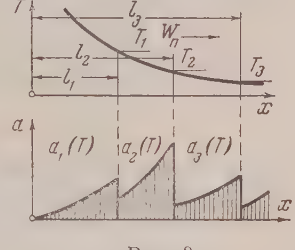


Рис. 3

Скорость потока α в данный момент и в данной точке величина постоянная. Поэтому из уравнения (17) следует, что коэффициенты адсорбции всех компонентов Γ_i равны между собой, что противоречит исходным условиям.

Это означает, что в асимптотическом распределении компоненты не могут сосуществовать. Единственным распределением, отвечающим уравнению (17), является полное разделение компонентов при соблюдении уравнения (14).

Для разбираемого случая асимптотическое распределение компонентов представится в следующем виде: в зоне высоких температур разместится компонент с наибольшим коэффициентом адсорбции. Закон распределения адсорбированного количества этого вещества определится его изобарой адсорбции, так как во всех точках слоя давление должно быть постоянным. Дальше расположатся чистые компоненты в соответствии со своей адсорбируемостью. Такое асимптотическое распределение при термическом разделении смеси газов с линейными изотермами адсорбции представлено на рис. 3.

Следовательно, для предсказания асимптотического распределения необходимо знать лишь изобары адсорбции отдельных компонентов.

Остановимся кратко на физическом толковании полученных результатов. Уравнение (17) определяет скорость движения компонентов по слою. Эта скорость зависит лишь от коэффициента адсорбции Γ_i данного компонента. Поэтому менее адсорбирующее вещество в любом месте слоя при любых составах адсорбированной и газовой фаз будет двигаться быстрее всех других компонентов. Одинаковые скорости перемещения по слою w компоненты могут приобрести только в том случае, если они расположатся в разных температурных зонах. Следовательно, при достаточно большой длине слоя должно установиться асимптотическое распределение компонентов в различных температурных зонах в соответствии с их адсорбируемостью.

Асимптотическое распределение веществ с изотермами адсорбции Ленгмюра

Как известно, адсорбция любого i-го компонента из смеси, подчиняющейся уравнению Ленгмюра, описывается уравнением

$$a_i = \frac{\Gamma_i c_i}{1 + \frac{1}{z}\sum_1^m \Gamma_n c_n}.$$

Здесь Γ_i — коэффициент адсорбции данного газа при $c \to 0$, а z — чис. адсорбционных центров, m — число компонентов в смеси, n варьиру от 1 до m.

Рассматриваемое уравнение может быть переписано следующим обр зом:

$$\frac{a_i}{c_i} = \frac{\Gamma_i}{1 + \frac{1}{z} \sum_1^m \Gamma_n c_n}. \qquad (1{:}$$

Тогда уравнение движения искомого асимптотического распределе ния (16) примет вид:

$$\alpha = w \frac{\Gamma_i}{1 + \frac{1}{z} \sum_1^m \Gamma_n c_n}. \qquad (19)$$

Для всех m компонентов в уравнении (19) знаменатель — величина однозначная. Скорость потока α и скорость движения асимптотического распределения w, как указывалось выше, в данный момент и в данном сечении величины постоянные для любого компонента. Поэтому из уравнения (19) вновь следует парадоксальный вывод равенства коэффициентов адсорбции Γ_i всех компонентов.

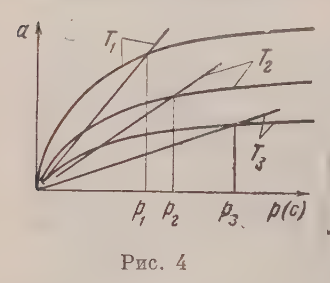


Рис. 4

Следовательно, для случая термического разделения смеси, описываемой уравнением Ленгмюра, в асимптотическом распределении компоненты не могут сосуществовать, а четко разделяются и располагаются в различных температурных зонах печи. Распределение компонентов в рассматриваемом случае аналогично распределению веществ с линейными изотермами адсорбции.

Однако такое благоприятное для разделения распределение компонентов имеет место не для всех термических уравнений адсорбции. Рассмотрим в качестве примера смесь двух газов, один из которых имеет линейную, а другой выпуклую независимые изотермы. Пусть эти изотермы пересекаются при некотором зависящем от температуры давлении P_2, как это показано на рис. 4. Это означает, что изобары для давления в адсорбционной колонне, например P_2, пересекаются при некоторой температуре T_2. При всех температурах выше T_2 давление, соответствующее пересечению изотерм, будет больше P_2, т. е. в области, которая не представляет интереса для разбираемого случая. В области же ниже давления P_2 при температурах выше T_2 изотермы не пересекаются (см. рис. 4). Это означает, что отношение $\frac{a}{c}$ $\left(\text{или} \frac{a}{P}\right)$, входящее в уравнение (16), в рассматриваемой области давлений (от 0 до P_2) больше у вещества, обладающего выпуклой изотермой. Следовательно, это вещество будет двигаться медленнее и не сможет сосуществовать со вторым веществом, обладающим линейной изотермой адсорбции.

При температуре T_2 отношение $\frac{a}{c}$ равнозначно для обоих компонентов, поэтому, начиная с температуры T_2 и ниже, к первому компоненту будет прибавляться все большее количество второго. При этом парциальное давление первого компонента равно давлению пересечения изотерм, а парциальное давление второго дополняет первое до P_2. В результате при некоторых количественных отношениях компонентов в исходной

си в распределении окажется область, где оба компонента будут пе-
ешаны.

Существенно, что это распределение является устойчивым. Действи-
ьно, возможно другое, неустойчивое распределение, также удовлетво-
ющее уравнению (16). В этом распределении часть лучше адсорбирую-
гося вещества займет область выше температуры T_2. Ниже темпера-
ры T_2 разместится все чистое второе вещество, вслед за которым при
е более низких температурах расположится остаток первого.

Такое распределение удовлетворяет уравнению (16), но оно легко
рейдет в описанное выше устойчивое распределение при любом импуль-
, приводящем к перемешиванию.

Рассмотренный случай адсорбционной ацеотропии не является един-
венно возможным. Если адсорбция компонентов протекает независимо,
разделение при криволинейных изотермах не всегда будет иметь ме-
о. Действительно, например для бинарной смеси, можно найти две кон-
нтрации, удовлетворяющие при данной температуре двум требова-
ям (14) и (16).

Положение компонентов в асимптотическом распределении

Оставим в силе все допущения и ограничения, сделанные для случая
сорбции одного вещества. Будем считать известными изобары каждого
веществ смеси и уравнение температурного поля $T = T(x)$.

Из ранее изложенного следует, что в результате процесса термиче-
кого разделения в адсорбционной колонке с некоторого момента может
становиться асимптотическое распределение веществ, определяющееся
х адсорбционным сродством с адсорбентом (см. рис. 3).

Это асимптотическое распределение движется по слою со скоростью
ечи w.

Из сделанного нами допущения об отсутствии продольной диффу-
ии следует, что постоянство давления в каждом сечении слоя обеспечи-
ается давлением одного компонента.

Определим характеристические температуры T_1, T_2, $T_3, \ldots$, фикси-
ующие положение каждого фронта вещества в температурном поле.
Введем следующие обозначения:

a_{01} — количество нанесенного на единицу сечения адсорбера первого вещества,
a_{02} — количество нанесенного второго вещества и т. д.
. . . .
$a_1(T)$ — уравнение изобары первого вещества,
$a_2(T)$ — уравнение изобары второго вещества и т. д.
. . . .

Остальные обозначения оставим прежними. Для первого вещества
справедливо выражение (3) и T_1 может быть найдена из уравнения

$$a_{01} = \int\limits_{\infty}^{T_1} a_1(T) \frac{1}{T'(x)} dT. \qquad (20)$$

Составляя дифференциальные уравнения, аналогичные (2′), для вто-
рого, третьего и т. д. веществ и интегрируя эти уравнения в соответствую-
щих температурных пределах, имеем:

$$a_{02} = \int\limits_{T_1}^{T_2} a_2(T) \frac{1}{T'(x)} dT. \qquad (20')$$

Применяя уравнения (20), (20′) и т. д., определяем T_1, $T_2, \ldots, T_m$.

О размывании границ соприкосновения компонентов

Теоретическая выходная кривая для случая термического разде ния без учета влияния кинетики процесса, продольной диффузии и д гих реальных размывающих факторов имеет вид прямоугольной с пеньки (пунктирная кривая на рис. 5). Положение вертикального у стка выходной кривой зависит от характеристической температу которая, как это было выше показано, может быть определена теоре чески.

Продольная диффузия и кинетика процесса размывают переходн область выходной кривой. Характер протекания выходной кривой в эт случае изображен на рис. 5 сплошн линией.

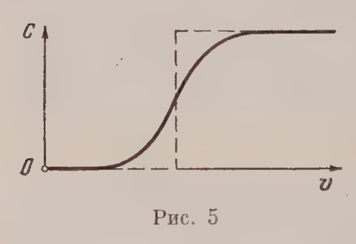


Рис. 5

Таким образом, в отличие от идеальн го процесса, в котором появление вещ ства фиксируется строго определенн температурой T_x, для реального проце са характерен интервал температур, опр деляющий переход от одного вещества другому. Характеристическая температ ра в этом случае, естественно, должн находиться внутри этого интервала.

Определим форму выходной кривой, учитывая влияние на последню продольной диффузии.

Дифференциальное уравнение процесса с учетом продольной диф фузии запишется в следующем виде:

$$-\frac{\partial \alpha c}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}\left(D\,\frac{\partial c}{\partial x}\right) = \frac{\partial a}{\partial t}, \qquad (23$$

где D — коэффициент продольной диффузии, а остальные обозначения приняты прежними.

Будем искать стационарное решение в виде волны $c = f(y)$; $y = x - wt$:

$$-\frac{d\alpha c}{dy} + \frac{d}{dy}\left(D\,\frac{dc}{dy}\right) = -w\,\frac{da}{dy}. \qquad (24)$$

Интегрирование этого уравнения дает:

$$-\alpha c + D\,\frac{dc}{dy} = -wa + B_1.$$

Постоянная интегрирования $B_1 = 0$, так как при $c = 0$, $a = 0$ и $\frac{dc}{dy} = 0$,

$$D\,\frac{dc}{dy} = \alpha c - wa. \qquad (25)$$

Для прямолинейной изотермы $a = \Gamma c$ равенство (25) запишется

$$D\,\frac{dc}{dy} = \alpha c - w\,\Gamma c$$

или

$$D\,\frac{d\ln c}{dy} = \alpha - w\,\Gamma. \qquad (26)$$

Интегрирование этого уравнения осложнено тем, что α является некоторой неизвестной функцией y.

Напишем уравнение (26) для сечения колонны, расположенного на расстоянии x от начала «печи».

Для первого вещества имеем: $D\,\frac{d\ln c_1}{dx} = \alpha - w\,\Gamma_1$.

Для второго вещества: $D\,\frac{d\ln c_2}{dx} = \alpha - w\,\Gamma_2$.

Исключаем α:

$$D\frac{d\ln\frac{c_1}{c_2}}{dx}=w(\Gamma_2-\Gamma_1). \tag{27}$$

Здесь следует отметить, что коэффициент диффузии в гранулированном теле прямо пропорционален линейной скорости α, которая в нашем случае является величиной переменной. Для упрощения математических выкладок будем приближенно считать коэффициент диффузии постоянным, понимая под D некоторую усредненную величину, отличную от истинного коэффициента диффузии.

Решение уравнения (27) дает:

$$D\ln\frac{N_1}{N_2}=w\int_0^z(\Gamma_2-\Gamma_1)\,dz. \tag{28}$$

Здесь N_1 и N_2 — молярные доли первого и второго вещества, z — длина слоя, причем $z=0$ при $N_1=N_2$.

Как известно, для прямолинейной изотермы: $\Gamma=Ae^{Q/RT}$.

Если температурное поле описывается линейным законом $T=T_x-\gamma z$, то $\Gamma=Ae^{Q/RT_x\left(1-\frac{\gamma z}{T_x}\right)}$.

Здесь T_x — характеристическая температура. При $\frac{\gamma z}{T_x}$, значительно меньшим единицы

$$\Gamma\approx Ae^{\frac{Q(1+\gamma z/T_x)}{RT_x}}=A\cdot e^{Q/RT_x}\cdot e^{Qz\gamma/RT_x^2}.$$

$$\Gamma=\rho e^{\sigma z}, \tag{29}$$

где

$$\rho=Ae^{Q/RT_x},\quad \sigma=\frac{Q\gamma}{RT_x^2}.$$

Интегрируя (28) совместно с (29), получаем

$$D\ln\frac{N_1}{N_2}=w\left[\frac{1}{\sigma_2}(\Gamma_2-\Gamma_2^x)-\frac{1}{\sigma_1}(\Gamma_1-\Gamma_1^x)\right]. \tag{30}$$

В уравнении (30) Γ_1^x и Γ_2^x — коэффициенты адсорбции первого и второго компонентов при характеристической температуре.

Наряду с продольной диффузией существенным фактором, размывающим границу соприкосновения компонентов, является конечность скорости адсорбции.

Рассмотрим влияние этого фактора на размывание выходной кривой.

Дифференциальные уравнения процесса для случая веществ с прямолинейными изотермами образуют систему:

$$-\frac{\partial\alpha c}{\partial x}=\frac{\partial a}{\partial t}, \tag{31}$$

$$\frac{\partial a}{\partial t}=\beta\left(c-\frac{a}{\Gamma}\right). \tag{32}$$

В этой системе уравнение (31) является основным уравнением динамики сорбции, а уравнение (32) — уравнением кинетики сорбции, в котором β — кинетический коэффициент.

Найдем стационарное решение этой системы. Пусть по-прежнему $y=x-wt$, тогда интегрирование первого уравнения дает $\alpha c=wa$.

Уравнение кинетики (32) примет вид: $-w\frac{da}{dy}=\beta\left(c-\frac{a}{\Gamma}\right)$. Решая уравнение совместно с уравнением (16), получим:

$$-\alpha\frac{dc}{dy}=\beta c\left(1-\frac{\alpha}{\Gamma w}\right). \quad (3$$

Уравнение (33) может быть преобразовано:

$$\frac{\alpha^2}{\beta}\cdot\frac{d\ln c}{dy}=\alpha-w\Gamma.$$

Полученное уравнение совпадает с уравнением (26), если приня $D=\frac{\alpha^2}{\beta}$.

Следовательно, конечность скорости адсорбции действует аналогич продольной диффузии с коэффициентом $D=\frac{\alpha^2}{\beta}$.

Таким образом, влияние на размывание границы соприкосновени продольной диффузии и конечности скорости сорбции описывается одни общим уравнением (30). В этом случае D^* является общим эффективны коэффициентом диффузии.

Анализ уравнения (30) затруднен некоторой сложностью функци стоящей в квадратной скобке. Однако эта функция может быть нескольк упрощена:

$$D^*\ln\frac{N_1}{N_2}=w\left[\frac{\rho_2}{\sigma_2}(e^{\sigma_2 z}-1)-\frac{\rho_1}{\sigma_1}(e^{\sigma_1 z}-1)\right].$$

Разложив в ряд экспоненциальную функцию и ограничившись трем первыми числами, будем иметь:

$$\ln\frac{N_1}{N_2}=\frac{w}{D^*}\left[z(\rho_2-\rho_1)+\frac{z^2}{2}(\rho_2\sigma_2-\rho_1\sigma_1)\right]. \quad (34$$

Уравнение (34) показывает, что размывание выходной кривой уменьшается с увеличением различия в адсорбционных свойствах разделяемых газов, увеличением скорости движения температурного поля и уменьшением общего коэффициента диффузии. Уменьшению размывания выходной кривой способствует также увеличение градиента температурного поля и понижение температуры T_x.

Приведенные теоретические положения были проверены экспериментально. Данные опытов подтвердили справедливость теоретических выводов.

Выводы

1. Дана теория адсорбционно-термического разделения газов, в основу которой положено допущение равенства давления в слое сорбента. При бесконечно большой скорости сорбции и отсутствии продольной диффузии в процессе термической десорбции устанавливается распределение адсорбированного вещества, соответствующее температурному полю, причем скорости движения температурного поля и распределения равны между собой. Для определения положения фронта адсорбированного вещества в температурном поле необходимо знать общее количество вещества, изобару адсорбции и закон распределения температур по длине слоя.

2. Доказано, что смеси газов с линейными изотермами адсорбции и изотермами Лангмюра должны полностью разделиться. Для этого случая даны зависимости, определяющие положение каждого компонента в температурном поле.

3. Выведено уравнение, описывающее размывание границ соприкос-
ения компонентов. Показано, что влияние как продольной диффузии,
и конечности скорости сорбции на размывание границ соприкосно-
ия компонентов описывается одним общим уравнением.

Институт кислородного
машиностроения

Поступила
5. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1 H. Wirth, Monatshefte f. Chemie, 84, 1, 156, 1953.
2 М. И. Яновский, Диссертация МИХМ, 1947.
3 A. Tiselius, Arkiv Kem. Mineral Geol., 16A, 18, 1943.
4 А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский, А. Н. Тихонов, Ж. физ. химии, 19, 253, 1945.
5 М. М. Дубинин, С. Я. Явич, Ж. прикл. химии, 9, 1191, 1936.
6 E. Wicke, Angew. Chemie, 13, 15, 1947.

THE THEORY OF THERMO-ADSORPTION SEPARATION

E. V. Vagin, A. A. Zhukhovitsky

Summary

The theory of the thermo-adsorption separation of gases has been presented with he assumption of pressure equality in the adsorbent layer. On infinite adsorption rate nd absence of longitudinal diffusion in the process of thermo-desorption the adsorbate ecomes distributed in correspondence with the temperature field, the rate of motion of he latter and the rate of distribution of the motion being equal to each other. In order o determine the position of the adsorbate front in the temperature field one must know the otal amount of adsorbate, the adsorption isobar and the law of the temperatu distribution along the adsorbent layer.

It has been shown that gas mixtures with linear or Langmuir adsorption isotherms hould completely separate. For this case an equation has been presented determining he position of each component in the temperature field.

An expression has been derived for boundary spread between components. It has been shown that the effect both of longitudinal diffusion and of finite adsorption rate on the boundary spread may be described by a single equation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА В ФЕНОЛ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ, БЛИЗКИХ К КРИТИЧЕСКОЙ

Е. Т. Денисов и Н. М. Эмануэль

Возможность снижения температуры реакции при осуществлении процессов прямого окисления углеводородов имеет большое значение, поскольку это позволяет проводить окисление более «мягко», без развития глубокого горения. Недавно один из нас обратил внимание на целесообразность перевода ряда процессов высокотемпературного газофазного окисления на режимы низкотемпературного жидкофазного окисления [1]. При этом для стимулирования реакции с успехом могут применяться газовое инициирование, действие проникающих излучений и солевых катализаторов (катионы переменной валентности).

Очевидно, что верхней границей повышения температуры при осуществлении жидкофазных реакций окисления является критическая температура. Во многих случаях при температурах, близких к критической, удается наблюдать достаточно интенсивно развивающиеся процессы окисления. Таким образом вопрос о проведении реакций окисления при температурах, близких к критической, приобретает известную широту.

Реакция прямого окисления бензола в фенол представляет большой теоретический и практический интерес.

Бензол является одним из наиболее трудно окисляющихся углеводородов. Устойчивость его к окислению молекулярным кислородом объясняется прежде всего большой прочностью C — H связи в молекуле бензола (102 *ккал/моль*). Изучению кинетики окисления бензола в газовой фазе в струе и в статических условиях посвящено много работ (см., например, [2, 3]). В результате было установлено, что при газофазном окислении бензола образуются фенол, смолы, окись углерода, двуокись углерода, вода. Окисление протекает с заметной скоростью при температурах 600—700°, имеет отчетливо выраженный самоускоряющийся характер в начале развития процесса, а затем довольно быстро затормаживается. Работы по изучению окисления бензола в жидкой фазе, по-видимому, отсутствуют *. Есть указания, что бензол в жидкой фазе практически не окисляется [4].

Как уже упоминалось, окисление углеводородов в жидкой фазе протекает при гораздо более низких температурах, нежели окисление в газовой фазе. Например, циклогексан в газовой фазе окисляется при температурах 300—400°, а в жидкой — при температуре 130—150°. Окисление *н*-бутана в газообразном состоянии происходит при температуре около 400°, а сжиженный бутан, как это было показано в работе [1], окисляется при температуре около 140°. Поэтому можно было ожидать, что бензол также будет окисляться в жидкой фазе, особенно при применении различных агентов, стимулирующих цепные процессы окисления.

Поскольку критическая температура для бензола равна 288°, а критическое давление — 48 *атм*, то окисление жидкого бензола осуществля-

* Мы не рассматриваем в статье работ по окислению бензола в водных и фтористоводородных растворах.

[..]нами при температурах 230—270° (большинство опытов было про[..]но при температуре 250°) и давлении 50 *атм*. Опыты проводились [..]автоклавной установке, предназначенной для изучения кинетики [..]кофазных процессов [5]. В каждом опыте в автоклав загружалось [..] *мл* бензола, автоклав нагревался до заданной температуры, и при [..]лении 50 *атм* пропускалась смесь азота с кислородом состава 1 : 1 [..]скоростью 20 *л/час*. По ходу опыта отбирались пробы окисленного [..]зола и анализировались на содержание фенола. На калориметре [..]ерялась оптическая плотность окисленного бензола, которая харак[..]изовала накопление смол.

Опыты показали, что бензол окисляется с заметной скоростью в жид[..] фазе при температуре 250°. В качестве продуктов реакции появляются [..]ол и смолы. Образование фенола было доказано качественно прове[..]ием реакции диазотирования [..]ьфаниловой кислотой. Количе[..]енный анализ на фенол прово[..]ся йодометрически [6]. По[..]льку можно было ожидать, что [..]лы также могут бромироваться [..]авать завышенное содержание [..]нола, то этот вопрос был вы[..]нен следующим образом. В не[..]льких опытах продукты окис[..]ния после отгонки непрореаги[..]вавшего бензола подвергались [..]регонке с паром. Количество [..]нола, отогнавшегося с паром, [..]азалось равным количеству фено[..], определенному в окисленном бензоле. Таким образом образующиеся [..]и окислении смолы не мешают количественному анализу на фенол. [..]копление смол сопровождалось изменением окраски окисляемого бен[..]ола (бесцветный — желтый — оранжевый — красный — темно-красный) [..] количественно характеризовалось изменением оптической плотности [..]нзола. Заметных количеств хинонов обнаружено не было. На рис. 1 [..]оказаны кинетические кривые накопления фенола и изменения оптиче[..]кой плотности окисляемого бензола. Из рисунка видно, что накопление [..]енола сначала ускоряется, потом в течение довольно продолжительного [..]ремени идет с постоянной скоростью и, наконец, замедляется. Кинети[..]еская кривая изменения оптической плотности аналогична кинетической [..]ривой накопления фенола. Максимальная концентрация фенола, до[..]тигнутая в этом опыте, невелика — 1,8 *ммоль/л*, т. е. 0,16 мол.%.

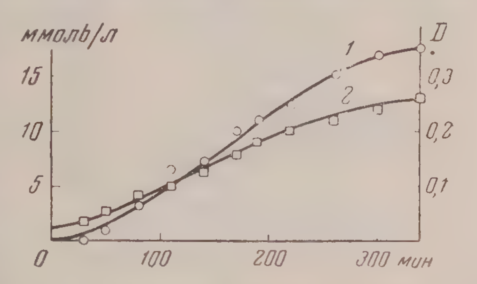


Рис. 1. Окисление бензола при 250°: *1* — накопление фенола; *2* — изменение оптической плотности окисляемого бензола

Поэтому было существенно рассмотреть окисление бензола при воз[..]действии добавок различных веществ, стимулирующих процессы окисле[..]ния. Поскольку циклогексан достаточно легко окисляется при темпера[..]турах 130—140°, можно было ожидать, что окисление бензола пойдет [..]олее быстро при добавке к нему циклогексана. Опыты по окислению бен[..]зола с добавкой 2 мол.% циклогексана действительно указывают на уско[..]ение циклогексаном этой реакции (рис. 2): при 230° окисление бензола [..] 2% циклогексана идет даже несколько быстрее, нежели окисление [..]дного бензола при 250°. При окислении бензола с добавкой циклогекса[..]а через два часа после начала реакции в пробах окисленного бензола [..]оявляется осадок дикарбоновых кислот, образовавшихся, по-видимо[..]му, в результате окисления циклогексана.

Более сильное стимулирование окисления бензола было достигнуто [..] опыте с добавкой 1 мол.% циклогексанона при температуре окисления [..]250° (рис. 3). В этом опыте максимальная концентрация фенола состав[..]ляет 0,5 мол.% и достигается через 1½ часа от начала реакции. Цикло[..]гексанон окисляется с образованием дикарбоновых кислот, которые

оттитровывались щелочью. Максимумы концентраций кислот и фе близки друг к другу и достигаются одновременно. Интересно отмет что образование кислот путем окисления циклогексанона и накопл фенола прекращаются одновременно и при наличии около 0,3 мо непрореагировавшего циклогексанона.

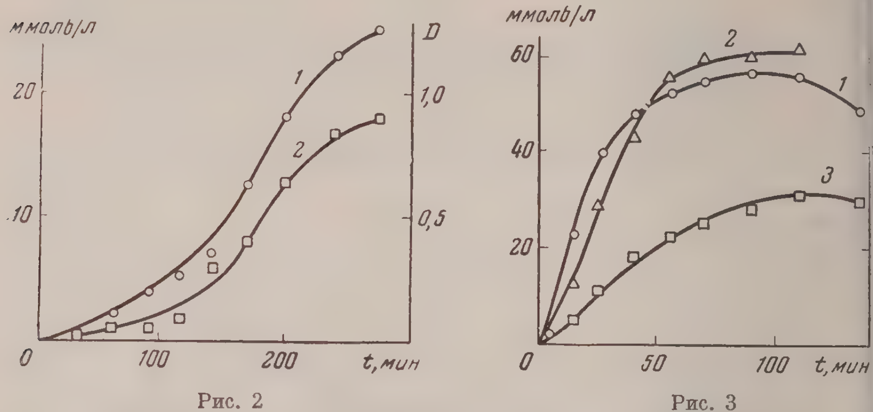


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Окисление бензола при 230° в присутствии 2 мол.% циклогексана: *1* — ки тическая кривая накопления фенола; *2* — изменение оптической плотности окисл мого бензола

Рис. 3. Кинетические кривые: *1* — накопления фенола, *2* — образования дикарбонов кислот из циклогексанона и *3* — изменения оптической плотности реагирующей стемы в опыте с добавкой в бензол 1 мол.% циклогексанона при 250°

Хорошо известно, что процессы окисления парафиновых, нафтенов алкилароматических и непредельных углеводородов сильно ускоряют в присутствии растворимых в углеводороде солей металлов переменн валентности. Можно было ожида ускорения окисления бензола таки катализаторами. Однако опыт 0,15 мол.% стеарата кобальта прив к обратным результатам (рис. 4). Н копление фенола в присутствии сте рата кобальта очень скоро прекр щалось, его максимальная конце трация оказалась невысокой — 0,11 мол.%. При этом в течение все опыта наблюдалось интенсивное об разование сажи. В конце опыта (че рез 5 час. от начала окисления) ко личество образовавшейся сажи соста вило 4 вес. %.

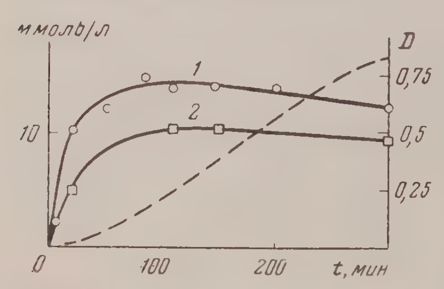


Рис. 4. Окисление бензола при 250° в присутствии 0,15 мол.% St_2Co и 2% циклогексана. *1* — накопление фенола; *2* — изменение оптической плотности окисляемого бензола

Таким образом стеарат кобальта являющийся хорошим катализато ром при окислении различных углеводородов, не только не катализи рует окисления бензола, но, наоборот, направляет процесс в сторон образования сажи.

Эффективным приемом стимулирования процессов окисления являет ся предложенный одним из нас метод газового инициирования [7]. В на стоящей работе был поставлен ряд опытов по окислению бензола в жид кой фазе при газовом инициировании двуокисью азота. Двуокись азота получалась путем разложения азотнокислого свинца при прокаливании. Несколько миллилитров жидкой двуокиси азота помещалось в спе циальную ловушку автоклавной установки и замораживалось сухим льдом. В момент достижения в автоклаве температуры окисления ловуш-

размораживалась и нагревалась до комнатной температуры. Смесь газа и кислорода (1 : 1), проходя через ловушку, насыщалась двуокисью азота (до содержания 2% по объему) и поступала в автоклав с окисляющимся бензолом. Опыты показали, что газовое инициирование является наиболее эффективным способом ускорения процесса жидкофазного окисления бензола. Максимальная концентрация фенола в опытах с газовым инициированием составляет более 0,8 мол.% при 250° и 1,1 мол.% при 267° (рис. 5).

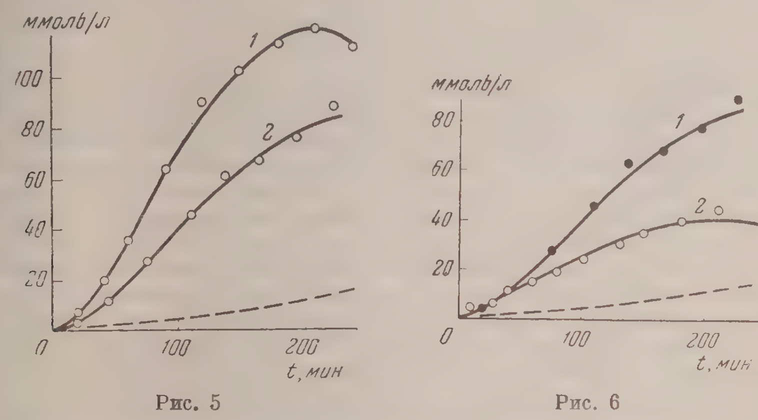


Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Кинетические кривые накопления фенола в опытах по окислению бензола при непрерывном газовом инициировании двуокисью азота для различных температур: *1*—267; *2*—250°

Рис. 6. Кинетические кривые накопления фенола: *1* — в опыте с непрерывным газовым инициированием двуокисью азота и *2* — в опыте с начальным 40-минутным газовым инициированием при температуре 250°. Пунктиром показана кинетическая кривая накопления фенола в опыте без инициирования

В обоих опытах пропускание двуокиси азота через окисляющийся бензол продолжалось в течение всего процесса окисления.

Интересно отметить, что непрерывное инициирование двуокисью азота при добавке к бензолу 1% циклогексана приводит к более медленному развитию реакции, в ходе которой достигается максимальная концентрация фенола в 0,45 мол.% при 250° (вместо 0,8 мол.% без добавки циклогексана). Среди продуктов окисления бензола при газовом инициировании двуокисью азота качественно установлено наличие нитробензола.

Инициирование окисления бензола двуокисью азота только в течение некоторого начального периода реакции приводит после прекращения инициирования к более медленному протеканию реакции (рис. 6). Таким образом целесообразно проводить стимулирование окисления бензола при помощи двуокиси азота в течение всего процесса. Следует, однако, отметить, что и после начального инициирования реакция идет довольно быстро и до большей максимальной концентрации фенола, нежели в опытах без инициирования. За исключением опыта со стеаратом кобальта во всех случаях кинетические кривые накопления фенола имеют S-образный вид. Поэтому в качестве кинетической характеристики накопления фенола можно принять величину максимальной скорости этого процесса. Кроме того, характерной величиной является также максимальный выход фенола. В таблице приведены значения этих двух величин в различных опытах.

Несомненно, что изложенные в настоящей работе данные дают лишь первое представление о кинетике жидкофазного окисления бензола и о способах стимулирования этого процесса. На основании этих данных еще трудно делать те или иные выводы о конкретном механизме окисления бензола в жидкой фазе. Однако нам представляется возможным об-

t, °C	Условия	Скорость обр. фенола, *ммоль/лмин*	Фенол, мол. %	Глубина окисления, вес. %
250		0,07	0,16	0,7
230	2% C_6H_{12}	0,18	0,23	6,5
250	1% $C_6H_{10}O$	1,7	0,5	6
250	NO_2 непрер.	0,49	0,8	5,3
250	NO_2 40 мин.	0,23	0,33	2
250	NO_2 + 1% C_6H_{12}	0,31	0,48	2,7
267	NO_2 непрер.	0,88	1,1	4

судить некоторые общие вопросы механизма данной реакции, а имен вопрос о цепном механизме окисления бензола и о самотор жении цепной реакции с вырожденными разветвлениями. Д газофазного окисления бензола при высоких температурах предполага ся цепной механизм окисления [2, 3]. Можно ожидать, что и в жи кой фазе бензол будет окисляться также по цепному механизму. этом свидетельствуют полученные в настоящей работе факты. К эт фактам относятся: ускоряющее действие добавок циклогексана и цик гексанона, которые сами окисляются при более низких температурах цепному механизму, и свободные радикалы, образующиеся при их окі лении, индуцируют окисление бензола; сильное воздействие на реакці газового инициатора — двуокиси азота, который ускоряет окислен других жидких углеводородов; характерный для цепных вырожденн разветвленных реакций S-образный вид кинетических кривых накоп ния фенола; наконец, самоторможение процесса и его практически по ная остановка при небольшой глубине окисления. Все эти факты указ вают на цепной механизм окисления бензола.

Из работ по газофазному окислению бензола и фенола [2, 3, 8] изв стно, что фенол легче окисляется по сравнению с бензолом. Можно ож дать поэтому, что фенол и при жидкофазном окислении не только обр зуется, но и расходуется. В силу этого максимальные концентраці фенола в наших опытах можно трактовать двояким образом: или как сле ствие промежуточного характера этого продукта (скорость расходовані фенола становится равной скорости его образования), или как резул тат самоторможения реакции. Имеющиеся в нашем распоряжении эксп риментальные данные позволяют сделать выбор между такими двум возможными трактовками. К концу каждого опыта, наряду с уменьш нием скорости образования фенола, наблюдается замедление образовані смол, что отчетливо видно по изменению оптической плотности окисле ного бензола. Иными словами, наблюдается «затухание» всех процессо в реагирующей смеси. Максимальная концентрация фенола очень чу ствительна к способу и интенсивности инициирования цепей. Это обстоя тельство не согласуется с предположением о том, что максимальная ко центрация фенола обусловлена динамическим равновесием. Наиболе убедительным доказательством самозатормаживающегося характера реак ции является опыт по окислению бензола с добавкой 1% циклогексанона В этом случае образование фенола из бензола и дикарбоновых кислот и циклогексанона прекращается одновременно и при наличии 0,3% неизрас ходовавшегося циклогексанона.

Таким образом максимальная концентрация фенола связана с само торможением окисления бензола. Как известно, медленное самоускорени процессов окисления углеводородов находит себе объяснение в рамка цепной теории реакции с вырожденными разветвлениями, созданно Н. Н. Семеновым [9]. В связи с этим представляется интересным рас смотреть наиболее общие схемы цепных вырожденно-разветвленны самозатормаживающихся реакций и результаты такого рассмотрения сопоставить с полученными экспериментальными данными.

Ускорение реакции в начальный период ее протекания естественнее [..]го связать с накоплением продуктов, облегчающих зарождение цепей. [..]оторможение цепной реакции может явиться результатом накопления [..]одуктов, ингибирующих процесс путем замены активных радикалов [..] малоактивные. Полную остановку реакции могут вызвать только та[..]е продукты, которые приводят к обрыву реакционных цепей, т. е. реа[..]руют с активными свободными радикалами, образуя радикалы, прак[..]ически неактивные. Наиболее простой и в то же время достаточно близ[..]кй к реальным процессам окисления является следующая модельная [..]ема цепной вырожденно-разветвленной реакции: RH→P→K. Проме[..]уточный молекулярный продукт P, образующийся и расходующийся [..]пным путем, облегчает зарождение свободных радикалов в реакции. [..]онечный продукт K образуется цепным путем из P и приводит к замед[..]нию реакции, увеличивая скорость обрыва цепей. Механизм торможе[..]ия можно считать таким, какой установлен для ингибирования фенола[..]и, нафтолами и аминами [10].

Общая схема реакции следующая:

$RH \rightarrow 2r\cdot$ (0) зарождение цепей;

$r\cdot + RH \rightarrow P$ (1), $r\cdot + P \rightarrow K$ (2) — продолжение цепей (стадии, лимитирующие образование P и K);

$P \rightarrow 2r\cdot$ (3) вырожденное разветвление;

$r\cdot + r\cdot \rightarrow$ неактивные продукты (4);

$r\cdot + K \rightleftarrows [K\ldots r]$, торможение конечным продуктом.

$[K\ldots r] + r\cdot \rightarrow K + r-r$ (5)

[..]нализ этой схемы с применением метода стационарных концентраций [..]ает

$$\frac{d[P]}{dt} = (k_1[RH] - k_2[P])\sqrt{\frac{w_0 + 2k_3[P]}{k_4 + k_5[K]}},$$

$$\frac{d[K]}{dt} = k_2[P]\sqrt{\frac{w_0 + 2k_3[P]}{k_4 + k_5[K]}},$$

[..]ли в безразмерных переменных

$$\frac{d\pi}{d\tau} = (1-\pi)\sqrt{\frac{\omega_0 + \pi}{1 + \alpha\xi}},$$

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \pi\sqrt{\frac{\omega_0 + \pi}{1 + \alpha\xi}},$$

где

$$\pi = \frac{[P]}{P_{\text{макс}}}, \quad P_{\text{макс}} = \frac{k_1[RH]}{k_2}, \quad \xi = \frac{[K]}{P_{\text{макс}}}, \quad \omega_0 = \frac{w_0}{2k_3 P_{\text{макс}}},$$

$$\tau = k_2\sqrt{\frac{2k_3 P_{\text{макс}}}{k_4}}\, t, \quad \alpha = \frac{k_5 P_{\text{макс}}}{k_4}.$$

При малых значениях параметра α ($\alpha < 1$) кинетическая кривая π не «чувствует» торможения и описывается при $\sqrt{\omega_0} \ll 1$ формулой $\pi = \left(\frac{e^\tau - 1}{e^\tau + 1}\right)^2$.

При этом кривая π вначале имеет самоускоряющийся характер, затем скорость начинает падать и при $\tau \rightarrow \infty$, $\pi \rightarrow 1$. При больших значениях параметра α накопление промежуточного продукта происходит замедленно, кривая $\pi = f(\tau)$ имеет более пологий вид, предельная концентрация $\pi = 1$ достигается тем позже от начала реакции, чем больше α. Величина предельной концентрации промежуточного про-

дукта при этом не меняется и не зависит от эффективности торможен характеризуемой параметром α, и от интенсивности инициирования пей, характеризуемой величиной ω_0. По достижении предельной к центрации промежуточного продукта не должно наблюдаться уменьш ния его концентрации, т. е. не должно быть отчетливо выраженно максимума (при небольшой глубине реакции).

На опыте наблюдается сильная зависимость максимальной концент ции фенола от интенсивности инициирования цепей и отчетливо выраже ный максимум, после чего концентрация фенола начинает уменьшатьс Следовательно, рассмотренная нами схема не объясняет полностью н блюдающихся экспериментальных фактов. Рассмотрение других ан логичных схем, а именно, схемы с квадратичным обрывом цепей и линейным обрывом на ингибирующем конечном продукте, схемы с л нейным обрывом цепей в реакции без ингибитора при линейном обры цепей на ингибирующем продукте, схем с ингибированием на молекул продукта, образующегося параллельно с продуктом Р, приводит к ан логичным выводам, что и разобранная выше схема.

Полученные экспериментальные данные можно более полно объя нить, исходя из представления о цепном механизме окисления бензо и учитывая изменение состава радикалов в реакции по мере накопления пр дуктов окисления. Торможение реакции связано с изменением соста радикалов в сторону накопления малоактивных радикалов. В рассмотре ной выше схеме было сделано предположение, что малоактивные радикал не реагируют как с углеводородом, так и с промежуточным продукто Однако вполне можно ожидать, что эти радикалы, практически не ре гируя с прочной молекулой бензола, будут с заметной скоростью реаг ровать с более реакционноспособным промежуточным продуктом — фен лом. В этом случае можно ожидать иной картины для накопления пром жуточного продукта. Допустим, что в реакции имеются два сор свободных радикалов — активные, концентрацию которых обозначим ч рез n_1, реагирующие как с RH, так и с Р, и малоактивные n_2, реагирую щие только с Р. Малоактивные радикалы образуются в результате реа ции активных радикалов с конечным продуктом К (константа k_5). П условию стационарности концентрации свободных радикалов в цепно вырожденно-разветвленной реакции имеем

$$\frac{dn_1}{dt} = w_0 + 2k_3[\mathrm{P}] - k_4 n_1 n - k_5[\mathrm{K}]n_1 = 0, \quad \frac{dn_2}{dt} = k_5[\mathrm{K}]n_1 - k_4 n n_2 = 0;$$

откуда

$$n = n_1 + n_2 = \sqrt{\frac{w_0 + 2k_3[\mathrm{P}]}{k_4}}; \quad n_1 = \frac{k_4 n^2}{k_4 n + k_5[\mathrm{K}]}; \quad n_2 = \frac{k_5[\mathrm{K}]}{k_4 n}\,\frac{k_4 n^2}{k_4 n + k_5[\mathrm{K}]}$$

Для скорости накопления промежуточного продукта Р получаем урав нение

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_1[\mathrm{RH}]n_1 - k_2[\mathrm{P}]n_1 - k_2'[\mathrm{P}]n_2$$

или, полагая для большей простоты расчета $k_2 = k_2'$, получаем

$$\begin{cases} \dfrac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_1[\mathrm{RH}]n_1 - k_2[\mathrm{P}]n, \\ \dfrac{d[\mathrm{K}]}{dt} = k_2[\mathrm{P}]n. \end{cases}$$

В безразмерных переменных получаем уравнения

$$\frac{d\pi}{d\tau} = \left(\frac{\sqrt{\omega_0 + \pi}}{\sqrt{\omega_0 + \pi} + \alpha\xi} - \pi\right)\sqrt{\omega_0 + \pi}, \quad \frac{d\xi}{d\tau} = \pi\sqrt{\omega_0 + \pi},$$

где обозначения π, ξ, τ, ω_0 и α те же, что и выше.

Если скорость вырожденного разветвления намного меньше скорости тоянного инициирования цепей, то для скорости образования π полу-тся более простое уравнение

$$\frac{d\pi}{d\tau} = \left(\frac{\sqrt{\omega_0}}{\sqrt{\omega_0} + \alpha\xi} - \pi\right)\sqrt{\omega_0},$$

куда

$$\pi_{\text{макс}} = \frac{\sqrt{\omega_0}}{\sqrt{\omega_0} + \alpha\xi},$$

е. максимальная концентрация промежуточного продукта в такой акции тем выше, чем выше постоянная скорость инициирования цепей. от вывод качественно согласуется с нашими экспериментальными дан-ми по окислению бензола при инициировании двуокисью азота. Если, оборот, $\omega_0 \leqslant \pi_{\text{макс}}$, то нетрудно получить следующее выражение для ксимальной концентрации промежуточного продукта

$$\pi_{\text{макс}} = \left[\frac{\alpha\xi}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4}{\alpha^2\xi^2}} - 1\right)\right]^2,$$

куда видно, что с увеличением α $\pi_{\text{макс}}$ уменьшается, а при $\alpha \to 0$ $\pi'_{\text{макс}} \to 1$.

Таким образом, согласно этой схеме, величина максимальной кон-нтрации промежуточного продукта тем меньше, чем сильнее ингиби-ование продуктами окисления, и при достаточно сильном самотормо-ении (при достаточно больших значениях параметра α) $\pi_{\text{макс}}$ может ыть намного меньше единицы, т. е. максимальная концентрация проме-уточного продукта в такой реакции может быть намного меньше него редельной концентрации, определяемой динамическим равновесием.

Этот вывод также согласуется с экспериментальными данными. На-онец, согласно рассмотренной модели, концентрация промежуточного родукта, достигнув максимума, начинает уменьшаться. Это связано о следующим обстоятельством. По мере накопления конечного продук-а, ингибирующего процесс, скорость образования промежуточного родукта уменьшается из-за уменьшения концентрации активных ради-алов n_1, а скорость расходования промежуточного продукта остается ропорциональной его концентрации. При достижении промежуточным родуктом максимальной концентрации конечный продукт образуется максимальной скоростью. Это приводит к дальнейшему уменьшению корости образования промежуточного продукта, т. е. к появлению тчетливо выраженного максимума. Таким образом эта вторая схема, учитывающая изменение состава радикалов в реакции и их различную еакционноспособность по отношению к конечному и промежуточному продуктам, позволяет качественно объяснить кинетические особенности протекания процесса окисления бензола в жидкой фазе.

Выводы

1. Показана возможность жидкофазного окисления бензола в фенол при температурах, близких к критической. Изучена кинетика этого процесса. Рассмотрены различные способы стимулирования жидкофаз-ного окисления бензола добавками легко окисляющихся веществ (цикло-гексан, циклогексанон), катализаторов (стеарат кобальта), а также при помощи газового инициирования. Установлено, что наилучшим способом стимулирования реакции жидкофазного окисления бензола в фенол является непрерывное газовое инициирование процесса двуокисью азота.

2. Кинетическая картина реакции согласуется с представлением о цепном механизме окисления бензола в жидкой фазе и указывает на

наличие самоторможения процесса продуктами окисления. В связи с э[illegible] в работе рассмотрены некоторые общие схемы самоторможения цеп[illegible] вырожденно-разветвленных реакций. Хорошее качественное согла[illegible] с данными эксперимента дает цепная схема, учитывающая возможно[illegible] реакций малоактивных свободных радикалов с промежуточным моле[illegible] лярным продуктом.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
15. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, ДАН СССР, 111, 1286, 1956.
2. И. И. Иоффе и сотр., Ж. физ. химии, 28, 1386, 1395, 1555, 1954.
3. R. G. W. Norrish, F. R. S. u G. W. Taylor, Proc. Roy. Soc., 234A, 1[illegible] 1956.
4. Н. И. Черножуков и С. Э. Крейн. Окисляемость минеральных мас[illegible] Гостоптехиздат, 1955.
5. И. В. Березин и А. А. Емелин, А. А. Константинов, Аз. неф[illegible] хоз-во, № 6, 15, 1954.
6. К. Бауэр, Анализ органических соединений. Изд-во иностр. лит-ры. 1953.
7. Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, 30, 847, 1956.
8. И. И. Иоффе, Ж. физ. химии, 28, 772, 1954.
9. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. ОНТИ. Госхимиздат. 1934.
10. C. E. Boozer, G. S. Hammond, C.E. Hamilton. J. Sen. Jorn. Am[illegible] Chem. Soc., 77, 3233, 3238, 1955.

THE LIQUID PHASE OXIDATION OF BENZENE TO PHENOL AT TEMPERATURE[illegible] NEAR THE CRITICAL

E. T. Denisov and *N. M. Emanuel*

Summary

It has been shown that benzene may be oxidized to phenol at temperatures near th[illegible] critical. The kinetics of the process have been studied. Various ways of activating th[illegible] process by the addition of readily oxidized substances (cyclohexane cyclohexanone[illegible] catalysts (cobalt stearate) and also by gaseous initiation have been examined. The bes[illegible] way of activating the reaction has been found to be continuous gaseous initiation wit[illegible] nitrogen dioxide.

The kinetic picture of the reaction is in agreement with conceptions as to the chai[illegible] mechanism of oxidation of benzene in the liquid phase and points out to the existence o[illegible] autoretardation of the process by the oxidation products. In this connection a number of general schemes of autoretardation of degenerate branching chain reactions have been discussed in the report. Good qualitative agreement with experimental data is given by the chain mechanism taking into account the possibility of the reaction of little active free radicals with the intermediate reaction products.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXII 1958 № 10

О ЗАРЯЖЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА ПРИ АДСОРБЦИИ

Ф. Ф. Волькенштейн

При химической адсорбции, когда волновые функции адсорбированной частицы и решетки адсорбента в достаточной мере перекрываются, адсорбированные атомы или молекулы, размещенные на поверхности полупроводника, могут рассматриваться как «примеси», нарушающие строго периодическую структуру решетки адсорбента. В энергетическом спектре кристалла они могут быть изображены локальными поверхностными уровнями акцепторного и донорного типа, расположенными в запрещенном участке между валентной зоной и зоной проводимости.

Такое рассмотрение адсорбированных частиц как «примесей» на поверхности кристалла было проведено автором еще в 1948 г. [1]. При таком рассмотрении адсорбтив и адсорбент выступают как единая система, причем автоматически обеспечивается участие адсорбированных атомов и молекул в электронном хозяйстве решетки.

При установлении электронного равновесия акцепторные поверхностные локальные уровни частично заполняются электронами, а донорные уровни — дырками, что означает локализацию этих электронов или дырок на адсорбированных частицах (или около них). Это приводит к заряжению поверхности.

Вопросу о заряжении поверхности при хемосорбции специально посвящена целая серия теоретических работ, появившихся за границей за последние годы (Эгрен и Дюга [2], Жермэн [3], Энгель и Хауффе [4]). Во всех этих работах, объединенных под общим названием «Randschichttheorie der Adsorption», рассматривается, однако, лишь один тип хемосорбции, а именно, хемосорбция, обусловленная ионной связью. При этом вовсе игнорируются другие возможные типы связей, осуществляющиеся при хемосорбции («слабая» и «прочная» гомеополярные связи).

В настоящей работе рассматривается вопрос о заряжении поверхности при учете различных сосуществующих форм хемосорбции. Показывается, что знак поверхностного заряда, возникающего при хемосорбции, определяется не только природой адсорбированных частиц (как это предполагается в Randschichttheorie), но в то же время и характером их связи с поверхностью.

Различные формы хемосорбции

В предыдущих работах [5—7] было показано, что хемосорбированная частица (молекула или атом) может служить центром локализации для свободного электрона решетки, и в то же время та же частица на том же адсорбенте может являться центром локализации для свободной дырки, выполняя, таким образом, одновременно как функции акцептора, так и функции донора. Иначе говоря, хемосорбированная частица может рассматриваться как некий структурный дефект, нарушающий строго периодическую структуру решетки и обладающий одновременно как определенным сродством к свободному электрону, так и определенным сродством к свободной дырке.

Структурные дефекты подобного рода, обладающие одновременно как акцепторными, так и донорными свойствами, хорошо известны в теории

твердого тела. Примером может служить F-центр, который, как известн может захватывать свободый электрон, превращаясь при этом в та называемый F'-центр (что приводит к изменению окраски кристалл и в то же время может захватывать свободную дырку, что приводит к исче новению F-центра (и сопровождается обесцвечиванием кристалла).

Было показано, что локализация свободного электрона или дырки н хемосорбированной частице (или около нее) вызывает изменение харак тера ее связи с поверхностью, приводя к упрочнению этой связи. Дело кализация такого электрона или дырки, наоборот, сопровождаетс ослаблением этой связи.

Соответственно этому следует различать, как мы уже неоднократн отмечали, две формы хемосорбции: 1) «слабую» хемосорбцию, при кото рой хемосорбированная частица остается электрически нейтральной и при которой связь между частицей и решеткой осуществляется без уча стия свободного электрона или свободной дырки кристаллической ре шетки; 2) «прочную» хемосорбцию, при которой хемосорбированная ча стица удерживает около себя свободный электрон или свободную дырку кристаллической решетки (и представляет собой, таким образом, электрически заряженное образование) и при которой свободный электрон или свободная дырка принимает непосредственное участие в хемосорбционной связи. Заметим, что термины «слабая» и «прочная» имеют здесь условный смысл: речь идет всего лишь о менее прочной и более прочной формах хемосорбции.

Так как при «прочной» хемосорбции к участию в связи привлекается или свободный электрон или свободная дырка, то мы можем различать два типа такой «прочной» связи, которые мы здесь назовем: а) акцепторной связью (или n-связью), если в связи участвует свободный электрон, захваченный адсорбированной частицей; б) донорной связью (или p-связью), если в связи участвует захваченная адсорбированной частицей свободная дырка.

Заметим, что как акцепторная, так и донорная связь могут быть по своей природе или чисто ионной связью, или чисто гомеополярной связью, или, в общем случае, связью смешанного типа в зависимости от того, как распределяется электрон или дырка, участвующие в связи, между адсорбированной частицей и адсорбционным центром, т. е. в зависимости от того, каков характер локализации этого электрона или этой дырки (что определяется природой адсорбтива и природой адсорбента) *.

Заметим далее, что, как это ранее нами отмечалось [10, 8, 11], свободные электроны и дырки на поверхности кристалла играют роль свободных валентностей поверхности — положительных и отрицательных, соответственно. Таким образом, «слабая» хемосорбция представляет собой такую форму хемосорбции, которая осуществляется без участия свободных валентностей поверхности, в то время как «прочная» хемосорбция означает вовлечение в игру свободной валентности поверхности, которая при этом локализуется и связывается с валентностью адсорбируемой частицы. Мы получаем акцепторную или донорную форму «прочной» хемосорбции в зависимости от того, какая именно свободная валентность поверхности (положительная или отрицательная) используется при этом.

Таким образом, характер связи адсорбированной частицы с решеткой адсорбента существенно различен, в зависимости от того, участвует ли в этой связи свободный электрон решетки, захваченный частицей, или захваченная ею свободная дырка, или же связь осуществляется вовсе

---

* В предыдущих работах автора [7—9], в которых в качестве адсорбата рассматривался одновалентный электроположительный атом, донорная связь называлась нами ионной связью; акцепторная связь — «прочной» гомеополярной или двухэлектронной связью (связь типа H_2), а «слабая» связь — «слабой» гомеополярной или одноэлектронной связью (связь типа H^+_2).

участия свободных электронов или дырок решетки. В двух первых случаях мы имеем дело с «прочной» хемосорбцией, соответственно, акцепторного или донорного типа, в то время как третий случай соответствует «слабой» хемосорбции. Мы получаем, таким образом, различные формы хемосорбции, способные превращаться друг в друга в результате локализации на адсорбированной частице (или делокализации) свободного электрона или свободной дырки.

Заряжение поверхности при наличии различных форм хемосорбции

Определим относительное содержание различных форм хемосорбции, соответствующее установившемуся электронному равновесию.

Пусть из общего числа N молекул, адсорбированных на единице поверхности, N^0 молекул находятся в электрически нейтральном состоянии, т. е. в состоянии «слабой» связи, N^- молекул связано с электроном (акцепторная связь), а N^+ молекул связано с дыркой (донорная связь). Очевидно,

$$N^0 + N^- + N^+ = N. \qquad (1)$$

Примем обозначения:

$$\eta^0 = \frac{N^0}{N}, \quad \eta^- = \frac{N^-}{N}, \quad \eta^+ = \frac{N^+}{N}. \qquad (2)$$

Эти величины характеризуют относительное содержание различных форм адсорбции или, иначе говоря, вероятности того, что адсорбированная молекула будет находиться в том или ином состоянии (характеризующемся тем или иным типом связи с поверхностью).

Если считать эти состояния невырожденными *, то, согласно статистике Ферми, будем иметь

$$\frac{N^-}{N^0 + N^-} = \frac{1}{1 + e^{(v^- - \varepsilon)/kT}}$$

$$\frac{N^+}{N^0 + N^+} = \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon - v^+)/kT}}, \qquad (3)$$

где ε — уровень химического потенциала, отсчитываемый на поверхности кристалла от потолка валентной зоны, v^+— энергия сродства адсорбированной частицы (находящейся в состоянии «слабой» связи с поверхностью) к свободной дырке, $(u - v^+)$ — энергия ионизации, а $(u - v^-)$ — энергия сродства к свободному электрону для той же частицы, u — ширина запрещенного участка между валентной зоной и зоной проводимости (рис. 1).

Из (3) получаем

$$\eta^0 = \frac{1}{1 + 2e^{-\frac{\Delta v}{kT}} \operatorname{ch} \frac{v - \varepsilon}{kT}},$$

$$\eta^- = \frac{e^{-\frac{v-\varepsilon}{kT} - \frac{\Delta v}{kT}}}{1 + 2e^{-\frac{\Delta v}{kT}} \operatorname{ch} \frac{v-\varepsilon}{kT}}, \qquad (4)$$

$$\eta^+ = \frac{e^{\frac{v-\varepsilon}{kT} - \frac{\Delta v}{kT}}}{1 + 2e^{-\frac{\Delta v}{kT}} \operatorname{ch} \frac{v-\varepsilon}{kT}},$$

* Более общий случай (учет вырождения) рассмотрен Ш. М. Коганом (статья находится в печати).

где приняты обозначения:

$$v = \frac{1}{2}(v^- + v^+),$$

$$\Delta v = \frac{1}{2}(v^- - v^+).$$

Заметим, что в случае, когда электронный (дырочный) газ в пол проводнике невырожден, формулы (4) совпадают с формулами, уже п лученными нами ранее из закона действующих масс (см. форму (13) в [7]).

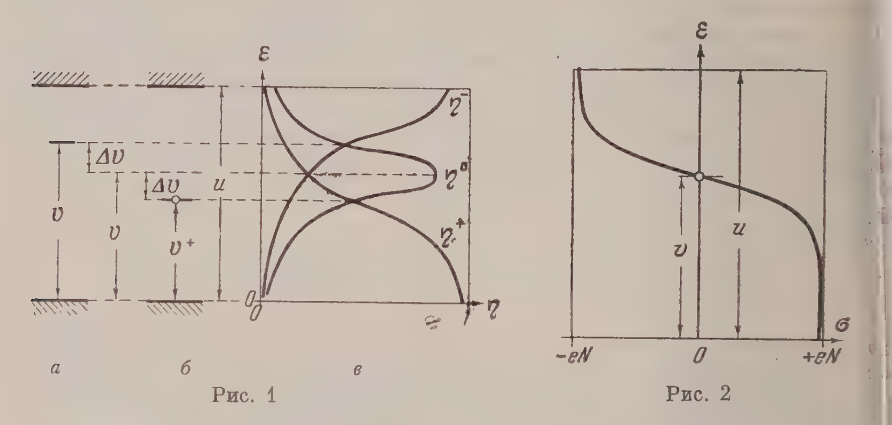


Рис. 1

Рис. 2

Мы видим на основании (4), что относительное содержание различ ных форм адсорбции, соответствующее равновесию, определяется (пр прочих равных условиях) положением уровня химического потенциала ε на поверхности кристалла. Зависимость η^0, η^-, η^+ от ε изображена на рис. 1, *в*. При перемещении уровня ε снизу вверх (от валентной зоны к зоне проводимости) η^- монотонно возрастает, η^+ монотонно падает, а η^0 проходит через максимум.

В предельном случае, если

$$e^{\frac{v-\varepsilon}{kT}} \gg 1, \tag{6а}$$

мы имеем, согласно (4), $\eta^+ \gg \eta^-$, что означает, что практически все адсорбированные частицы являются донорами. Если же при том же заданном v мы имеем

$$e^{\frac{\varepsilon-v}{kT}} \gg 1, \tag{6б}$$

то $\eta^+ \ll \eta^-$ и, следовательно, те же частицы выступают в роли акцепторов.

Заметим, что в качестве частных случаев мы можем иметь $v^- > u$ или $v^+ < 0$ (рис. 1, *а*, *б*), это означает, что, соответственно, акцепторный или донорный тип связи для данной частицы на данном адсорбенте вовсе не осуществляется.

От относительного содержания различных возможных форм адсорбции зависит характер заряженности и степень заряженности поверхности, т. е. величина и знак суммарного электрического заряда, сосредоточенного на поверхности. Обозначим через σ плотность поверхностного заряда. В общем случае мы имеем, согласно (4)

$$\sigma = e(\eta^+ - \eta^-)N = \frac{2e^{-\Delta v/kT}\,\mathrm{sh}\,\frac{v-\varepsilon}{kT}}{1 + 2e^{-\Delta v/kT}\,\mathrm{ch}\,\frac{v-\varepsilon}{kT}}\,eN, \tag{7}$$

где e — абсолютная величина заряда электрона.

Зависимость σ от ε изображена схематически на рис. 2. Мы видим, г· при $\varepsilon < v$ поверхность заряжена положительно, при $\varepsilon > v$ она заряжена рицательно, а при $\varepsilon = v$ она остается электрически нейтральной. смотря на присутствие на ней адсорбированных частиц.

Таким образом, электрическая нейтральность поверхности еще не яляется критерием того, что химическая адсорбция вообще отсутствует (е. что мы имеем дело в этом случае с физической адсорбцией), а свигельствует лишь о том, что для данных молекул (или атомов) на дані поверхности при данных условиях акцепторная и донорная типы язи равновероятны, т. е. представлены в одинаковой степени.

Факторы, влияющие на заряжение поверхности

В результате заряжения поверхности между объемом и поверхностью лупроводника возникает некоторая разность потенциалов (которую мы бозначим через $\Delta\varepsilon$), вследствие чего энергетические зоны вблизи поэрхности полупроводника оказываются искривленными, как это изобраено на рис. 3 или на рис. 4, на которых плоскость $x = 0$ представляет

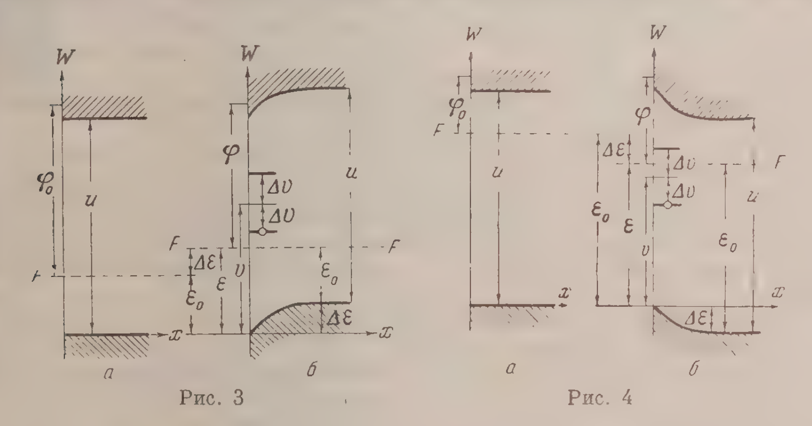


Рис. 3 Рис. 4

собой адсорбирующую поверхность. Рис. 3, *а* и 4, *а* относятся к полупроводнику с чистой поверхностью ($N = 0$), рис. 3, *б* соответствует положительно заряженной поверхности ($N \neq 0$, случай $\varepsilon < v$), а рис. 4, *б* — отрицательно заряженной поверхности ($N \neq 0$, случай $\varepsilon > v$).

Мы видим, что появление хемосорбированных атомов или молекул вызывает сдвиг уровня химического потенциала (уровень FF на рис. 3 и 4) на поверхности кристалла на величину $\Delta\varepsilon$:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_0, \tag{8}$$

где ε_0 — уровень химического потенциала на поверхности кристалла (отсчитываемый от потолка валентной зоны) в случае чистой поверхности ($N = 0$), а ε — в случае поверхности, содержащей на себе хемосорбированные частицы ($N \neq 0$). В случае положительно заряженной поверхности имеем $\Delta\varepsilon > 0$ (рис. 3); при отрицательно заряженной поверхности имеем $\Delta\varepsilon < 0$ (рис. 4).

Заметим, что на рис. 3, *б* и 4, *б* уровень Ферми в глубине кристалла изображен расположенным на том же расстоянии от валентной зоны, как и в кристалле, обладающем чистой поверхностью, изображенном на рис. 3, *а* и 4, *а*. Это значит, что в глубине при достаточном удалении от поверхности, кристалл предполагается нами электрически нейтральным.

Величина ε, которая, как мы видели, однозначно определяет относительное содержание на поверхности различных форм хемосорбции [см. формулы (4)] и тем самым величину и знак поверхностного заряда [см. формулу (7)], сама в свою очередь однозначно определяется через ε_0 и N, т. е. зависит от природы кристалла и от общего числа адсорбированных на его поверхности частиц:

$$\varepsilon = f(\varepsilon_0,\ N).$$

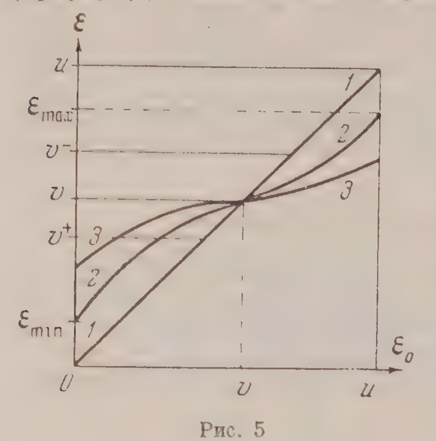


Рис. 5

Зависимость ε от ε_0 (при заданном N) имеет вид, как это можно показать, схематически изображенный на рис. 5. Различные кривые на этом рисунке соответствуют различным значениям N и перенумерованы в порядке возрастания N. Прямая *1—1* соответствует значению $N = 0$.

Мы видим (рис. 5), что при перемещении уровня химического потенциала внутри кристалла снизу вверх, от потолка валентной зоны до дна зоны проводимости, т. е. при изменении ε_0 от $\varepsilon_0 = 0$ до $\varepsilon_0 = u$, уровень ε на поверхности кристалла также монотонно перемещается снизу вверх от $\varepsilon = \varepsilon_{мин}$ до $\varepsilon = \varepsilon_{макс}$, где $0 \leqslant \varepsilon_{мин} < \varepsilon_{макс} \leqslant u$.

Положение уровня химического потенциала внутри кристалла (т. е. значение ε_0) определяется природой кристалла, а также природой и концентрацией примесей и различных структурных дефектов внутри кристалла; положение уровня v (рис. 5 или рис. 1, *а*, *б*) определяется как природой кристалла, так в то же время природой адсорбированных частиц.

Таким образом, если для адсорбированных частиц данного сорта на данном адсорбенте осуществляется условие (6а), то для частиц того же сорта на другом адсорбенте может оказаться выполняющимся условие (6б). Это значит, что одни и те же молекулы, адсорбированные на данном полупроводнике, могут выполнять функции доноров, а будучи адсорбированы на другом полупроводнике — могут выполнять функции акцепторов. Физически это свидетельствует о том, что в этих двух случаях осуществляются различные типы связи адсорбированных частиц с решеткой адсорбента (в первом случае — в основном донорная, во втором случае — в основном акцепторная связь).

Более того, подвергая данный образец той или иной обработке, можно перемещать уровень химического потенциала ε_0. Таким образом, если для данного образца осуществляется условие (6а), то для другого образца того же самого полупроводника может оказаться выполняющимся условие (6б). Иначе говоря, одни и те же по своей природе молекулы могут играть роль доноров или роль акцепторов в зависимости не только от химической природы полупроводника, но и от биографии каждого данного образца, служащего адсорбентом.

Рассмотрим в заключение случай, когда одновременно с адсорбцией происходит некоторое растворение адсорбированного вещества в объеме кристалла. Положим, что на поверхности полупроводника адсорбированы, например, атомы водорода и при этом осуществляется условие (6а), т. е. адсорбированные атомы водорода выполняют функции доноров, заряжая поверхность положительно. Предположим, что при этом часть атомов водорода проникает в решетку кристалла, образуя раствор внедрения. Атомы водорода, внедренные в междоузлия решетки, являются типичными донорами. Полупроводник обогащается, таким образом, донорной примесью. Всякая же донорная примесь, вводимая в кристалл, всегда

вызывает перемещение уровня химического потенциала ε_0 вверх, т. е. в сторону зоны проводимости (вправо на рис. 5). При достаточной концентрации этой примеси, т. е. при достаточном количестве растворенного водорода, условие (6а) может оказаться смененным условием (6б). При этом атомы водорода, остающиеся адсорбированными на поверхности, теряют свои донорные свойства и превращаются в акцепторы. Таким образом, если при малых количествах поглощенного водорода поверхность адсорбента заряжается положительно, то при достаточном поглощении знак поверхностного заряда может оказаться измененным, и поверхность может оказаться заряженной отрицательно.

Эффекты, обусловленные заряжением поверхности

Искривление энергетических зон, происходящее в результате хемосорбции, имеет своим следствием следующие два эффекта: а) изменение работы выхода, б) изменение электропроводности полупроводника. Оба эти эффекта теоретически были подробно исследованы В. Б. Сандомирским [12—14].

Пусть φ и $\varkappa$ — работа выхода и электропроводность полупроводника при наличии на его поверхности хемосорбированных атомов или молекул; φ_0 и $\varkappa_0$ — те же величины для полупроводника с чистой поверхностью. Мы имеем

$$\varphi = \varphi_0 + \Delta\varphi,$$

$$\varkappa = \varkappa_0 + \Delta\varkappa.$$

Заметим (рис. 3 и 4), что $\Delta\varphi = -\Delta\varepsilon$. Заметим далее, что $|\Delta\varkappa|$ тем больше, чем больше $|\Delta\varepsilon|$. При заданном $|\Delta\varepsilon|$ величина $|\Delta\varkappa|$ тем больше, чем меньше размеры кристалла (чем больше его поверхность по сравнению с объемом). Знаки $\Delta\varphi$ и $\Delta\varkappa$ определяются знаком электрического заряда σ, сосредоточенного на поверхности полупроводника. Мы имеем

$$\left.\begin{array}{ll} \text{в случае } n\text{-полупроводника:} & \begin{cases} \text{если } \sigma > 0, \text{ то } \Delta\varphi < 0 \text{ и } \Delta\varkappa > 0, \\ \text{если } \sigma < 0, \text{ то } \Delta\varphi > 0 \text{ и } \Delta\varkappa < 0, \end{cases} \\ \text{в случае } p\text{-полупроводника:} & \begin{cases} \text{если } \sigma > 0, \text{ то } \Delta\varphi < 0 \text{ и } \Delta\varkappa < 0, \\ \text{если } \sigma < 0, \text{ то } \Delta\varphi > 0 \text{ и } \Delta\varkappa > 0. \end{cases} \end{array}\right\} \qquad (9)$$

Таким образом, по знаку $\Delta\varkappa$ (если при этом известен тип проводимости в полупроводнике) или по знаку $\Delta\varphi$ можно судить об акцепторной или донорной роли адсорбированных частиц, иначе говоря, о характере их связи с поверхностью. Так как характер этой связи определяется, как мы видели не только природой адсорбтива, но в то же время природой и биографией адсорбента, то можно ожидать, вопреки распространенному мнению, что один и тот же адсорбтив на одном адсорбенте может выступать в роли донора, а на другом — в роли акцептора, что может быть определено по знаку $\Delta\varphi$ или по знаку $\Delta\varkappa$.

Экспериментальные данные по определению $\Delta\varphi$ пока еще весьма немногочисленны (см., например, [15]). Существует, однако, целый ряд экспериментальных работ, посвященных определению $\Delta\varkappa$ (см., например, [15—18]). Эти работы свидетельствуют, как будто, о существовании различных типов связи (акцепторная или донорная связи) при хемосорбции. Так, например, по данным В. И. Ляшенко и И. И. Степко [15], молекула CO_2 при адсорбции на Cu_2O выступает в роли акцептора, а на MnO_2, по данным С. Ю. Еловича и Л. Я. Марголис [18],— в роли донора. Молекула CO на Cu_2O по одним данным является акцептором [15], а по другим—донором [16].

Заметим, однако, что в то время как знак $\Delta\varphi$ всегда является однознач-

ным критерием акцепторной или донорной роли адсорбированных ч стиц, знак $\Delta\varkappa$, определенный экспериментально, не всегда являет таким однозначным критерием. При толковании экспериментальн данных в этом последнем случае следует соблюдать некоторую осторо ность. Здесь должны быть приняты во внимание следующие три обсто тельства:

1. Прежде всего надо быть уверенным, что наблюдаемое изменен электропроводности действительно обусловлено адсорбцией, а не пр никновением газовых атомов или молекул в объем кристалла. В последн случае кристалл обогащается «примесью», и происходящее при эт изменение электропроводности является тривиальным. При этом на, особо подчеркнуть, что чужеродные атомы или молекулы, растворенн в объеме кристалла, выступают в роли доноров или в роли акцептор в зависимости не только от того, какова их природа, но также в завис мости и от того, каков характер их внедрения в кристалл: образуют ли он с решеткой полупроводника раствор внедрения или раствор замещени

Так, например, атомы Li, внедренные в решетку NiO, являются д норами, если они размещены в междоузельях решетки (раствор внедрения но те же атомы Li оказываются акцепторами, если они располагают в узлах решетки, замещая собой ионы никеля (раствор замещения Атомы хлора в решетке ZnO выполняют, наоборот, функции акцептор в случае раствора внедрения, но превращаются в доноры, коль скор мы переходим к раствору замещения, при котором атомы хлора зам щают собой ионы кислорода, располагаясь в соответствующих узла решетки.

Таким образом, если чужеродные атомы какого-либо определенног сорта в адсорбированном состоянии играют роль, например, акцепторов вызывая изменение электропроводности в определенном направлении то эти же атомы, будучи растворены в объеме кристалла, могут оказатьс донорами и тем самым вызывать изменение электропроводности в противо положном направлении.

2. Чтобы по знаку $\Delta\varkappa$ судить о знаке σ, т. е. об акцепторной или до норной роли адсорбированных молекул, надо быть уверенным, кром того, в том, что в условиях эксперимента, мы имеем дело с областью «при месной», а не «собственной» проводимости полупроводника, служащег адсорбентом. Надо быть уверенным, иначе говоря, что адсорбент обладае чисто электронной или чисто дырочной проводимостью, а не проводимо стью смешанного типа [см. (9)]. Действительно, в этом последнем случае, как это можно показать, адсорбция всегда должна приводить к повышению электропроводности ($\Delta\varkappa>0$), независимо от того, каков знак заряда σ, возникающего на поверхности вследствие адсорбции.

3. Надо быть уверенным, наконец, в том, что адсорбция, вызывая изменение величины электропроводности, не изменяет при этом природы носителей тока, т. е. что к исходной электронной или дырочной проводимости полупроводника не прибавляется вследствие адсорбции ионная составляющая, обусловленная участием в проводимости самих адсорбированных атомов или молекул, которые, будучи переведены в ионное состояние, могут перемещаться по поверхности кристалла (или сквозь решетку при растворении в ней), участвуя, таким образом, в переносе тока.

Участие адсорбированных частиц в переносе тока должно приводить во всех случаях к увеличению проводимости ($\Delta\varkappa>0$) независимо от знака σ.

Выводы

Ответ на вопрос о том, выполняют ли данные, адсорбированные на поверхности полупроводника молекулы, акцепторные или донорные функции, т. е. вызывают ли они, соответственно, отрицательное или по-

...кительное заряжение поверхности, определяется не только природой ...их молекул (природой адсорбтива), как это обычно считают и как это ...лагают во всех работах, Randschichttheorie, но и характером их свя... с поверхностью, который определяется природой обеих компонентов, ...частвующих в связи (адсорбтива и адсорбента).

Относительное содержание различных форм хемосорбции, а вместе ...с тем знак и абсолютная величина результирующего электрического ...заряда, сосредоточенного на поверхности, определяется, при прочих ...равных условиях, положением уровня химического потенциала на по...верхности кристалла.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
15. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии, 22, 311, 1948.
2. P. Aigrain u. C. Dugas, Zs. Electrochem., 56, 363, 1952.
3. J. E. Germain, C. R., 238, 236, 345, 1954; J. Chem. phys., 51, 263, 1954.
4. H. J. Engel u. K. Hauffe, Zs. Elektrochem., 57, 762, 1953; H. J. Engel, Halbleiterprobleme, № 1, 249, 1954; K. Hauffe, Angew. Chem., 67, 189, 1955.
5. Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии, 26, 1462, 1952.
6. Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии 27, 422, 1954.
7. Ф. Ф. Волькенштейн и С. З. Рогинский, Ж. физ. химии, 29, 485, 1955.
8. Ф. Ф. Волькенштейн, сб. Проблемы кинетики и катализа, 8, 79, 1955.
9. Ф. Ф. Волькенштейн, УФН, 60, 249, 1956.
10. Ф. Ф. Волькенштейн, Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 788, 972, 1953.
11. В. В. Воеводский, Ф. Ф. Волькенштейн и Н. Н. Семенов, сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, 423, 1955.
12. В. Б. Сандомирский, кандидатская диссертация, 1955 (Ин-т физ. химии АН СССР).
13. Ф. Ф. Волькенштейн и В. Б. Сандомирский, сб. Проблемы кинетики и катализа, 8, 189, 1955.
14. В. Б. Сандомирский, Изв. АН СССР, сер. физич., 211, 1957.
15. В. И. Ляшенко и И. И. Степко, сб. Проблемы кинетики и катализа, 8, 180, 1955.
16. W. E. Garner, T. J. Gray, F. S. Stone, Proc. R. Soc., A197, 296, 1949.
17. И. А. Мясников и С. Я. Пшежецкий, сб. Проблемы кинетики и катализа, 8, 175, 1955.
18. С. Ю. Елович и Л. Я. Марголис, Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 206, 1957.

THE CHARGING OF A SEMICONDUCTOR SURFACE DURING ADSORPTION

Th. Wolkenstein

Summary

The fundamental conclusion we arrive at on considering the problem of the charging of a semiconductor surface, taking into account the various forms of chemisorption, is the following:

The answer to the question do the given molecules adsorbed on the semiconductor surface fulfill donor or acceptor functions; i. e., do they lead, respectively, to a positive or negative charge on the surface is determined not only by the nature of the molecules (nature of the adsorbate), as is usually considered and as is postulated in all works of the boundary layer theory, but also by the nature of their bond with the surface, which is determined by the nature of both components participating in the bond (adsorbate and adsorbent).

The relative content of the various forms of chemisorption and with it the sign and absolute value of the resultant electric charge concentrated on the surface is determined, all other conditions being equal, by the position of the chemical potential level at the crystal surface.

Account of the various possible and co-existing forms of chemisorption enables one to understand how one and the same adsorbed molecules may cause both the negative as well as the positive charging of the surface by the adsorbent, i. e. in some cases will lead to an increase and in others to a decrease in the conductivity of the semiconductor possessing a given type of conductivity.

РАЗДЕЛЕНИЕ ЯДЕРНЫХ ИЗОМЕРОВ Hg^{195} и Hg^{197}

В. Д. Нефедов и Е. Н. Синотова

Со времени предсказания [1] и открытия [2, 3] ядерной изомерии ос бенно большие успехи были достигнуты в изучении физической сторо этого интересного явления. Были найдены многочисленные методы п лучения и идентификации ядерных изомеров, изучены характер изл чений и схемы их распада, установлены основные закономерности в ра пространенности изомерных пар атомных ядер и создана теория ядерн изомерии [4—11]. Вместе с тем было обнаружено, что превращение из мерных ядер сопровождается своеобразными химическими эффектами [12 Изучение химических изменений, сопутствующих изомерным перехода показало, что причиной их в общем случае не может явиться нарушени химических связей вследствие отдачи при эмиссии возбужденными ядрам фотона или электрона конверсии. Действительно, если учесть, что эне гия γ-квантов, испускаемых при изомерных переходах, составляет в личины порядка 100 keV, то в случае средних и тяжелых ядер энерги отдачи должна составлять всего лишь доли eV [13], что явно недостаточн для нарушения химической связи атомов в соединениях [14]. Наблюдае мые при изомерных переходах нарушения химической связи не являютс также и результатом отдачи, происходящей при эмиссии электроно конверсии, так как в этом случае энергия отдачи, как правило, не пре вышает энергию связи атомов в соединении. Действительная причин химических изменений при изомерных переходах была впервые объяс нена Сегрэ, Хельфордом, Сиборгом и Купером [15, 16] и подтвержден экспериментально в работе [17]. Согласно развитым этими авторами пред ставлениям, механизм, обеспечивающий нарушение химических связе при изомерных переходах, состоит в образовании (вследствие внутренне конверсии и процесса Оже) многократно заряженного атома и последующей диссоциации молекулы соединения. Последняя происходит благодаря тому, что исходное взаимное расположение атомов в молекуле при этом уже не будет соответствовать минимуму потенциальной энергии системы (молекулы).

Тесно связанное с внутренней конверсией явление нарушения химических связей при изомерных переходах лежит в основе разделения генетически связанных ядерных изомеров *. Химические изменения, происходящие при распаде метастабильных ядер, представляют большой теоретический и практический интерес и являются предметом многочисленных исследований [19—41].

В настоящей работе рассмотрен вопрос о разделении генетически связанных друг с другом ядерных изомеров ртути (Hg^{195} и Hg^{195m}; Hg^{197} и Hg^{197m_2}).

В литературе описаны методы разделения ядерных изомеров брома [15, 42—44], селена [45], теллура [17], индия [46, 47], олова [48], рутения [49] и свинца [50]. Если принять во внимание, что в настоящее время

---

* Ядерные изомеры, не связанные друг с другом генетически, естественно, не могут быть разделены этим методом. Подобный случай наблюдается у ядерных изомеров Sn^{123} [18].

…естно около 120 пар изомерных ядер, то станет ясным, что успехи, …стигнутые в этой области, весьма невелики. Между тем, разделение …рных изомеров может иметь большое значение в расшифровке сложных …рных превращений, сопровождающихся возникновением значитель-…го числа радиоактивных изотопов, часть из которых существует в ге-…ически связанных друг с другом изомерных состояниях. Вопросы …зделения ядерных изомеров представляют также большой интерес …я экспериментальных исследований в области β- и γ-спектроскопии, …ределения коэффициентов внутренней конверсии и т. п. Кроме того, …ерные изомеры в ряде случаев могут …иться теми идеальными индикаторами, …я которых отсутствуют какие бы то … было изотопные эффекты.

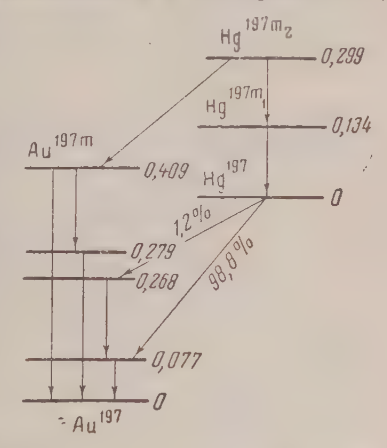


Рис. 1. Схема распада Hg^{197m}

…Применяемая в настоящей работе …ходная смесь радиоактивных изотопов …лучалась активацией химически чистой …таллической ртути в урановом реакто-…. Согласно имеющимся литературным …нным, при облучении ртути нейтронами … реакции (n, γ) и $(n, 2n)$ возникают …едующие радиоактивные изотопы: Hg^{197}, …g^{199}, Hg^{203}, Hg^{205} [51—63], причем Hg^{197} … Hg^{199} могут существовать, соответствен-…о, в двух и трех генетически связанных …зомерных состояниях.

Так как с момента окончания облуче-…ия до начала разделения проходило не …енее шести суток, то можно было пред-…олагать, что в синтезированном нами исходном препарате диэтилртути …рисутствовали лишь Hg^{203} ($T = 47$ дней), Hg^{197m_2} ($T = 24$ часа) и Hg^{19} … $T = 64.5$ часов) [70]. Однако, как видно из дальнейшего, неожиданно …ля нас мы обнаружили в изучаемых препаратах наряду с вышеперечис-…енными изотопами присутствие ядерных изомеров Hg^{195}.

Идея метода, примененного для разделения ядерных изомеров ртути, …ыла аналогична той, которая лежала в основе методов разделения ядер-…ых изомеров других элементов (Br, Se, Sn, Te и т. д.). Как уже отме-…алось выше, суть метода состоит в использовании явления нарушения химических связей при изомерном переходе, осуществляемом путем внутренней конверсии. Возможность подобного механизма нарушения химической связи в случае изомерной пары Hg^{197m_2} и Hg^{197} обеспечивается высокими коэффициентами конверсии (~ 5), обусловленными большим порядковым номером ртути, высокой мультипольностью перехода и малой энергией излучения.

Исходное ядро Hg^{197m_2}, находящееся в метастабильном состоянии, может претерпевать два различных превращения [51—63]. Одно из этих превращений совершается путем K-захвата и приводит к образованию метастабильного состояния Au^{197m}. Такое превращение составляет 3% от общего числа превращений, испытываемых ядрами Hg^{197m_2}. В остальных 97% случаев совершается переход ядра Hg^{197m_2} в промежуточное состояние Hg^{197m_1}. Энергия этого перехода составляет 165 keV. Период полураспада метастабильного состояния Hg^{197m_2} равен 24 час. Коэффициент внутренней конверсии для этого перехода равен 4,6 [11]. При переходе из промежуточного состояния Hg^{197m_1} в основное излучается γ-квант с энергией 134 keV. Коэффициент конверсии в K-оболочке равен 0,5. Период полураспада промежуточного состояния составляет $8 \cdot 10^{-9}$ сек. Прямого перехода Hg^{197m_2} в основное состояние не обнаружено. Схема превращения изомера Hg^{197m_2} изображена на рис. 1. Поскольку в случае Hg^{197m_2} мы имеем дело с двумя последовательными конвертирован-

ными переходами на переход в промежуточный уровень происходит в осн ном путем внутренней конверсии, то можно ожидать, что практичес каждый такой переход будет сопровождаться нарушением химическ связи ртути в исходном соединении. Если этот процесс происходит н обратимо, то в результате изомерного перехода значительная часть яд Hg^{197} в основном состоянии будет находиться в препарате диэтилрту в виде простейших неорганических форм. При этом чрезвычайно трудн задача разделения ядерных изомеров сводится к гораздо более легк задаче разделения различных химических форм одного и того же элеме та. Ввиду того что одна из этих форм (неорганическая) существу в очень малых концентрациях, то для выделения ее может быть прим нен метод адсорбции на осадках с сильно развитой поверхностью.

Результаты, полученные в нашей лаборатории при проведении систематическ исследований в области изотопного обмена [64—67], позволили нам придти к вывод о том, что полные алифатические производные ртути могут явиться теми соединени ми, в которых процесс нарушения химических связей при изомерных переходах буд необратим. Таким соединением и явилась диэтилртуть, которая синтезировалась сл дующим образом. Облученная металлическая ртуть переводилась в дихлорид де ствием смеси соляной и азотной кислот. Полученный Hg^*Cl_2 сушился, разбавлял для увеличения массы равным количеством неактивного хлорида ртути и прим нялся в дальнейшем для синтеза диэтилртути. Для этого готовился реактив Гриньяр исходными соединениями для получения которого служили бромистый этил, магни и эфир. Действием меченого хлорида ртути на реактив Гриньяра была получена ди этилртуть. Очистка последней достигалась перегонкой в вакууме. Подробное опи сание методики синтеза можно найти в работах [68, 69]. В целом синтез и очистка ди этилртути занимали 36—40 час.

Полученный таким образом препарат радиоактивной диэтилртут разделялся на несколько порций. Для накопления основного состояни Hg^{197} одна из этих порций выдерживалась в течение 54 час., а другие пор ции сохранялись для дальнейших экспериментов. Были выполнены опы ты по выделению основного состояния Hg^{197}, которые заключались в сле дующем. Диэтилртуть разбавлялась ацетоном в отношении объемо 1 : 3. К полученному раствору добавлялось 0,4 *мл* ацетонового раствор перманганата калия, содержащего 9,1 *мг* $KMnO_4$ на 1 *мл* раствора, и дв капли 30%-ной перекиси водорода. Образующийся бурый осадок двуокис марганца отфильтровывался под вакуумом, промывался ацетоном, эфи ром и сушился. Так как активность препарата была слишком велика то для дальнейших измерений использовалась только небольшая ег часть.

Имелись все основания предполагать, что процесс очистки радио-активной диэтилртути (перегонка в вакууме) должен приводить к освобождению ее от основного состояния Hg^{197}, присутствующего в препарате в виде простейших неорганических форм. Дальнейшее накопление последних в диэтилртути будет происходить по хорошо известному закону:

$$N_2 = f \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}),$$

где N_2— количество атомов Hg^{197} в основном состоянии в виде простейших неорганических форм; f — коэффициент, показывающий, какая часть атомов Hg^{197} в основном состоянии оказывается в результате изомерного перехода в неорганической форме; λ_1 и λ_2— постоянные распада, соответственно, метастабильного и основного состояний Hg^{197}, N_1^0— число атомов Hg^{197m_2} в препарате диэтилртути, взятом для разделения.

Нетрудно видеть, что активность препаратов, полученных в результате разрушения исходной диэтилртути, в основном должна быть связана с присутствием в них сравнительно долгоживущего радиоактивного изотопа ртути Hg^{203}. Активность же, обусловленная наличием ядерных изомеров Hg^{197}, должна быть весьма незначительной. Было разумно поэтому процесс разделения ядерных изомеров проводить при условии

ксимального накопления основного состояния Hg^{197}. Время максимального накопления можно найти из соотношения

$$t_{\text{макс}} = \frac{0{,}2303}{\lambda_2 - \lambda_1} \lg \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = 54{,}5 \text{ час.}$$

Сам факт разделения ядерных изомеров может быть установлен сравнением кривых распада активности препаратов ртути, полученных в ре-

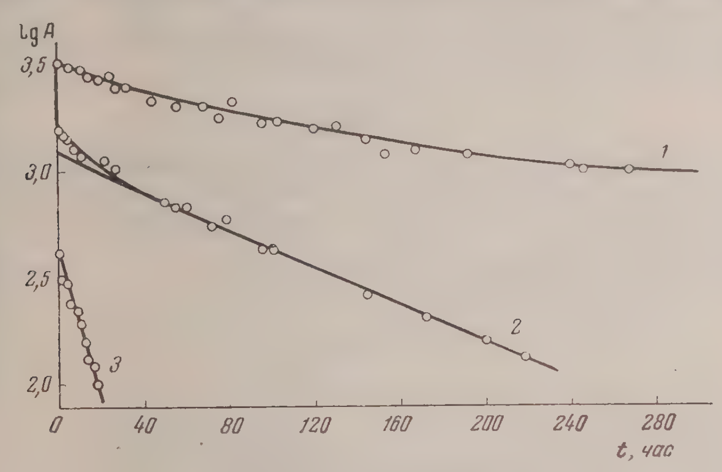


Рис. 2. Кривые спада активностей: *1*—исходного препарата диэтилртути и *2* —препарата, полученного в результате разделения ядерных изомеров; прямая *3* получена разложением кривой *2*, ($T_{\text{экспHg}^{197}} = 65$ час. $T_{\text{экспHg}^{195}} = 9$ час.)

зультате разрушения и в результате опытов по разделению ядерных изомеров. Критерием полноты разделения может служить соотношение активностей Hg^{197} и Hg^{203}. При этом Hg^{203} является своего рода репером. Трехкратное разделение ядерных изомеров по вышеописанной методике дало совпадающие результаты, изображенные графически на рис. 2.

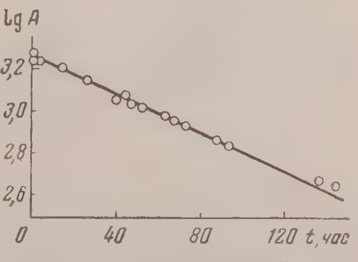


Рис. 3. Кривая распада фракции ртути ($T_{\text{эксп.Hg}^{197}} = 65$ час.)

Как следует из рис. 2, кривая распада активности препарата ртути, полученного в результате разрушения $Hg(C_2H_5)_2$, показывает присутствие в нем лишь незначительной короткоживущей активности, принадлежащей ядерным изомерам Hg^{197}. Подавляющая же часть активности обусловлена Hg^{203}. В противоположность этому кривая распада препарата, полученного в результате разделения ядерных изомеров, показывает наличие лишь короткоживущих активностей, которые, как было выяснено при ближайшем рассмотрении, принадлежали основным состояниям Hg^{195} и Hg^{197}. Как уже отмечалось выше, для нас явилось неожиданностью присутствие основного состояния Hg^{195} в препаратах радиортути после разделения ядерных изомеров. В литературных источниках, имеющихся в настоящее время, отмечается лишь возможность получения Hg^{195} по реакциям Au (d, $4n$) и Au (p, $3n$) [18]. Единственным объяснением присутствия основного состояния Hg^{195} в препаратах радиортути, полученных в результате разделения ядерных изомеров, может служить ее образование из Hg^{195m}(T = 40 часов) при облучении ртути в урановом реакторе по реакции Hg^{196} (n, $2n$) Hg^{195m}.

То, что наблюдаемые нами короткоживущие активности принад- жат изотопам ртути, было дополнительно показано методом химическ идентификации. Для этого выделенная на двуокиси марганца ради активная ртуть растворялась в HCl в присутствии миллиграммовых к личеств носителей золота, ртути и таллия. Измерение активности отдел ных фракций показало, что активность следует за ртутью. Одна из крив распада активности HgS, снятая спустя 100 час. после разделения яде ных изомеров, приведена на рис. 3.

В заключение авторы сердечно благодарят профессора А. Н. Мури за ценные указания и интерес к работе.

Выводы

1. Разработан метод разделения ядерных изомеров Hg^{19} и Hg^{19}
2. Установлен факт образования Hg^{195m} за счет реакции $Hg^{196}(n, 2$ Hg^{195m} при облучении ртути в реакторе быстрыми нейтронами.

Ленинградский государственный университет имени А. А. Жданова

Поступила 15. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Soddy, Nature, 99, 414 433, 1917.
2. O. Hahn, Berichte, 54, 1131, 1921.
3. V. V. Kourtchatow, I. Kourtcnatow, L. Mous owski, L. Roussinow, C. R. 200, 1201, 1935.
4. C. F. Weizsäcker, Naturwiss., 24, 813, 1936.
5. Н. Н. Дмитриев, Успехи физ. наук, 19, 4, 535, 1938.
6. Н. Н. Дмитриев, Успехи физ. наук, 21, 1, 60, 1939.
7. А. С. Карамян и Л. И. Русинов, Ж. экспер. и теор. физики, 19, 7, 651 1949.
8. Л. И. Русинов, Успехи физ. наук, 25, 2, 144, 1941.
9. A. Segre, A. C. Helmholz, Reviews of Modern Physics, 21, 271, 1949; см также Э. Сегрэ и А. Гельмгольц, Успехи физ. наук, 45, 3, 357, 1951
10. А. С. Кривохатский, Успехи химии, 24, 3, 302, 1955.
11. М. И. Корсунский, Изомерия атомных ядер, Гос. изд-во технико-теор. литерат., М., 1954.
12. А. Н. Несмеянов, Л. А. Сазонов и И. С. Сазонова, Успехи химии 22, 2, 133, 1953.
13. R. R. Edwards, T. H. Davies, Nucleonics, 2, 44, 1948.
14. Т. Коттрелл, Прочность химических связей, Изд-во иностр. литер. М., 1956
15. E. Segre, R. S. Halford, G. T. Seaborg, Phys. Rev., 55, 321, 1939.
16. E. P. Cooper, Phys. Rev., 61, 1, 1942.
17. G. T. Seaborg, J. J. Livingood, J. W. Kennedy, Phys. Rev., 57 363, 1940.
18. Г. Сиборг, И. Перлман и Дж. Холлендер, Таблицы изотопов Изд-во иностр. литер., М., 1956.
19. G. Edward, J. Willard, J. Am. Chem. Soc., 64, 1342, 1942.
20. A. Reid, Phys. Rev., 69, 539, 1946.
21. R. Williams, J. Chem. Phys., 16, 513, 1948.
22. W. Koski, J. Amer. Chem. Soc., 70, 425, 1948.
23. W. Hamill, J. Young, J. Chem. Phys., 17, 215, 1949.
24. W. Burgus, T. H. Davies, R. R. Edwards, H. Gest, C. W. Stanley, R. R. Williams, C. D. Coryell, J. chim. phys., 45, 165, 1948.
25. А. С. Карамян, ДАН СССР, 68, 2, 269, 1949.
26. L. Fridman, W. Libby, J. Chem. Phys., 17, 647, 1949.
27. G. Kayas, J. Phys. Radium, 11, 195, 1950.
28. S. Wexler, P. Davies, J. Chem. Phys., 18, 376, 1950.
29. H. Hamill, R. Williams, H, Schwarz, J. Am. Chem. Soc., 72, 2813, 1950.
30. S. Goldhaber, R. Chieng, J. Willard, J. Am. Chem. Soc., 73, 2271, 1951.
31. S. Goldhaber, J. Willard, J. Am. Chem. Soc., 74, 318, 1952.
32. P. C. Capron, J. Chim. Phys., 49, 29, 1952.
33. M. Fox, W. Libby, J. Chem. Phys., 20, 487, 1952.
34. C. Coffin, W. Jamieson, J. Chem. Phys., 20, 1324, 1952.
35. W. Hamill, J. Young, J. Chem. Phys., 20, 888, 1952.
36. R. Chieng, J. Willard, J. Am. Chem. Soc., 74, 6213, 1952.

J. Horning, J. Willard, J. Am. Chem. Soc., 75, 461, 1953.
G. Gavoret, J. chim. phys., 50, 183, 1953.
N. Ivanoff, G. Gavoret, J. chim. phys., 50, 524, 1953.
W. Rice, J. Willard, J. Am. Chem. Soc., 75, 6156, 1953.
Ан. Н. Несмеянов, Л. И. Гусева, Л. И. Тихонова и А. К. Заборский, ДАН СССР, 103, 1041, 1955.
Л. И. Русинов, и А. С. Карамян, ДАН СССР, 55, 7, 603, 1947.
P. C. Capron, G. Stokkink, M. Van Meorsche, Nature, 157, 806, 1946.
D. C. Devault, W. F. Libby, Phys. Rev., 55, 322, 1939.
A. Langsdorf, E. Segre, Phys. Rev., 57, 105, 1940.
G. S. Goldsmith, E. Beuler, J. Phys. and Coll. Chem., 54, 5, 711, 1950.
Von E. Jacobi, Helv. chim. acta, 35, 1480, 1952.
В. Нефедов, Г. Лепнев, Е. Синотова и М. Торопова, Ж. физ. химии, 31, 354, 1957.
9. W. Herr, Z. Naturforsch. 9A, 180, 1954.
0. E. C. Campbell, F. Nelson, Phys. Rev., 91, 499, 1953.
1. P. Scherrer, K. Bainbridge, Phys. Rev., 59, 977, 1941.
2. C. Wu, G. Friedlander, Phys. Rev., 60, 747, 1941.
3. G. E. Valley, Phys. Rev., 60, 167, 1941.
4. K. Bainbridge, H. Anderson, Phys. Rev., 60, 473, 1941.
5. A. C. Helmholz, Phys. Rev., 61, 204, 1942.
6. G. Friedlander, C. Wu, Phys. Rev., 63, 227, 1943.
7. M. Wiedenbleck, Phys. Rev., 68, 1, 1945.
8. H. Frauenfelder, P. Gugelot, O. Huber, H. Medicus, P. Preisverk, P. Scherer a. R. Steffen, Phys. Rev., 73, 1270, 1948.
59. O. Huber, R. Steffen, P. Humbel, Helv. phys. acta, 21, 192, 1948.
60. F. Gowen, Phys. Rev., 77, 138, 1950.
61. M. Deutsch, W. Wright, Phys. Rev., 77, 139, 1950.
62. H. Frauenfelder, M. Walter, W. Zünti, Phys. Rev., 77, 557, 1950.
63. O. Huber, F. Humbel, H. Schneider, A. de Shalit, W. Zünti, Helv. Phys. acta, 24, 127, 1951.
64. В. Нефедов и Е. Синотова, Сб. работ по радиохимии, стр. 113, Изд-во Ленинградского гос. ун-та, 1955.
65. В. Нефедов, Е. Синотова и Н. Фролов, Ж. физ. химии, 30, 2356, 1956.
66. Е. Н. Синотова, Ж. неорг. химии, 2, 185, 1957.
67. В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова и В. И. Кацапов, Ж. физ. химии, 30, 1867, 1956.
68. Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1945.
69. C. S. Marvel, V. L. Gould, J. Amer. Chem. Soc., 44, 153, 1922.
70. Б. С. Джелепов и Л. К. Пеккер, Схемы распадов радиоактивных изотопов, Изд-во АН СССР, 1957.

SEPARATION OF THE NUCLEAR ISOMERS Hg^{195} AND Hg^{197}

V. D. Nefedov, E. N. Sinotova

Summary

A method has been developed for separating the nuclear isomers Hg^{195} and Hg^{197}. It has been established that Hg^{195m} is formed through the reaction Hg^{196} $(n, 2n)$ Hg^{195m} on irradiating mercury in a reactor with quick neutrons.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ОКСИДНОГО РАСПЛАВА НА ЕГО МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ С ЖЕЛЕЗОМ

С. И. Попель

С величиной межфазного натяжения на границе железо—оксидна фаза (σ) тесно связана устойчивость шлаковых включений в стали [1—3 Адсорбируемость того или другого компонента на границе раздела фа оказывает известное влияние на кинетику окисления примесей и удал ния их из металла.

Однако влияние важнейших компонентов шлака на величину σ д настоящего времени не изучалось. Результаты измерений, полученны для системы чугун — шлак [4], не могут быть перенесены на малоуглерс дистую сталь, так как поверхностный слой в чугуне насыщен углеродо [5], связь которого с оксидным расплавом может быть существенно иной чем у железа. Поэтому представляло интерес выяснить влияние таки компонентов, как CaO, SiO_2, Al_2O_3 и FeO, на межфазное натяжение же леза на границе с оксидной фазой, составы которой близки к простейши доменным и сталеплавильным шлакам.

Экспериментальная часть

Межфазное натяжение определялось по описанной ранее методике [6], включающей рентгеносъемку капли железа в оксидном расплаве.

Металлической фазой служило технически чистое железо. Шлаки получались предварительным сплавлением химически чистых окислов SiO_2, CaO, Al_2O_3 и Fe_2O_3 в корундизовых или железных тиглях. Последние применялись для изготовления сплавов, содержащих 2% и более окислов железа. Просвечивались железистые шлаки в тиглях, выточенных из плавленой магнезии.

При расчетах значений σ плотность железа принималась равной 7,15 *г/см*³ [7], а плотности шлаков определялись экспериментально [8], для некоторых сплавов их находили интерполяцией. Значения межфазного натяжения рассчитывались с по-

Таблица 1

Межфазное натяжение железа на границе со сплавами CaO—SiO_2—Al_2O_3 при 1550—1580° С

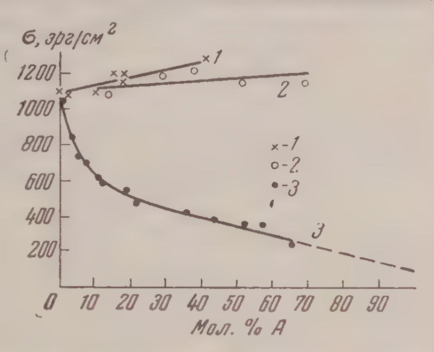
Состав шлака, вес. %			Плотность шлака, *г/см*³	Средние значения σ, *эрг/см*²
CaO	SiO_2	Al_2O_3		
40	60	0	2,70	1090
60	37,5	2,5	2,84	1060
40	44	16	2,65	1110
47	37	16	2,78	1120
12	67	21	2,65	1100
25	54	21	2,70	1200
32	47	21	2,90	1240
45	34	21	3,00	1150
62	17	21	2,72	1150
39	35	26	2,90	1160
47	27	26	3,00	1200
45	—	55	3,20	1290

ью графиков [5, 9]. Их различие для сплавов одного и того же состава достигало

В первой серии опытов изучалось влияние компонентов тройной системы CaO — — Al_2O_3 на величину σ. Исходные составы сплавов, плотности и средние значения межфазного натяжения приведены в табл. 1. За время опыта концентрации компонентов несколько менялись. Шлаковый расплав обычно обогащался окисью алюминия (на 2—4%) и закисью железа (до 0,2—1,0%). При повышенной концентрации 2 имело место восстановление кремния в металл до 0,3%.

Изменение межфазного натяжения в зависимости от концентрации O_3 и CaO иллюстрируют кривые *1* и *2* рисунка.

Значения σ в данной системе велики (1030—1290 *эрг/см²*) и сравнительно слабо меняются с составом. Можно отметить лишь незначительное



лияние состава оксидной фазы на ее межное натяжение на границе с железом и 1580°. А: *1* — Al_2O_3 (шлак CaO — O_2 — Al_2O_3; ~ 40% (мол.) CaO); *2* — O (шлак CaO — SiO_2 — Al_2O_3; ~ 13% л.) Al_2O_3; *3* — FeO + Fe_2O_3 (шлак O — SiO_2 —FeO, до 50% FeO; концентрация SiO_2 ~ 30% (мол.))

овышение межфазного натяжения при введении вместо двуокиси кремния окиси алюминия (кривая *1*) или окиси кальция (кривая *2*).

В данном случае, как и для чугуна, влияние компонентов на величину качественно такое же, как и на поверхностное натяжение шлаков [10].

В следующих опытах выяснялось изменение межфазного натяжения т введения закиси железа *. Увеличение содержания FeO до 50% осуществлялось заменой окиси кальция закисью железа в сплавах ортосиликатного остава, а при более высоких концентрациях — смешением файялита с юститом.

Во время опытов составы шлаков менялись главным образом вследствие взаимодействия с материалом тигля. Однако сопоставление величин σ, относящихся к сплавам с одинаковым содержанием окислов железа, но заметно различающихся концентрацией MgO, не обнаружило заметного влияния окиси магния на межфазное натяжение. Ее поведение, по-видимому, как и на границе шлак — газ [10], подобно окиси кальция.

Составы сплавов после опытов и величины межфазного натяжения приведены в табл. 2.

Из этих данных следует, что с повышением концентрации закиси железа межфазное натяжение интенсивно убывает, причем первые порции FeO влияют сильнее последующих (кривая *3*, рисунок). Таким образом, закись железа является поверхностноактивным компонентом по отношению к границе металл — шлак.

Обсуждение результатов

Высокое межфазное натяжение на границе железа с расплавом CaO — SiO_2— Al_2O_3 и его малое изменение с составом свидетельствует о сильном притяжении поверхностных атомов Fe объемом металла и о сравнительно

* Влияние закиси железа на межфазное натяжение изучалось совместно с Г. Ф. Коноваловым.

слабом взаимодействии их с ближайшими ионами шлака. Последн обусловлено большим различием в строении контактирующих сло обеих фаз, и, в частности, незначительными концентрациями в них ро ственных частиц. Небольшое понижение σ при обогащении шлака дв окисью кремния обусловлено главным образом восстановлением S Частицы FeSi слабее связаны с окружающими атомами железа и выте няются в поверхностный слой металла [11, 12].

Таблица 2

Межфазное натяжение железа на границе с оксидной фазой, содержащей FeO

Состав шлака, вес. %						Плотность шлака, $г/см^3$	σ, $эрг/см^2$
FeO	Fe_2O_3	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3		
1,3	0,03	58,5	29,2	5,9	2,5	2,70	1060
4,2	0,4	52,3	28,6	6,3	2,5	2,78	860
6,2	0,9	52,4	30,1	7,4	2,5	2,81	750
7,9	1,6	43,2	28,1	8,6	6,0	2,86	710
12,5	2,1	40,9	28,8	12,4	2,5	2,93	620
13,1	2,0	42,6	28,9	9,4	2,0	3,0	590
20,8	3,3	32,0	26,5	13,0	2,5	3,10	560
24,0	4,4	29,5	29,4	11,5	1,1	3,23	490
37,2	8,0	12,0	21,3	17,3	3,2	3,60	440
47,5	2,4	1,5	18,0	21,5	2,0	3,67	390
56,1	6,0	1,0	16,9	18,3	1,4	3,72	370
59,2	7,1	0,9	15,5	14,4	1,8	3,80	360
62,9	5,6	2,1	12,4	12,5	1,2	3,81	360
68,6	4,3	—	17,9	9,2	—	3,90	260
85,6	7,0	—	—	7,4	—	4,33	мало *

* Капля весом 11 *г* полностью растекается.

Наряду с этим известное влияние должно оказывать изменение межфазного взаимодействия, вызванное заменой в шлаке одних ионов другими. Например, можно ожидать некоторого возрастания σ с повышением концентрации катионов кальция за счет ослабления связи оксидной фазы с железом, поскольку Ca и Fe не образуют ни растворов, ни соединений.

Обращает внимание параллелизм в изменении σ и поверхностного натяжения сплавов CaO — SiO_2— Al_2O_3, хотя причина изменений последнего несколько иная. Как отмечалось ранее [10], поверхностное натяжение шлака убывает при обогащении его двуокисью кремния вследствие более низкой энергии взаимодействия кислорода, расположенного в поверхностном слое, с катионами расплава.

Интенсивное понижение межфазного натяжения от введения закиси железа обусловлено прежде всего заметной растворимостью FeO в металлической фазе и высокой поверхностной активностью в ней кислорода. Наличие в железе 0,21% O (концентрация, близкая к насыщению при 1600°) понижает его поверхностное натяжение на 500—600 *эрг/см*^{2} [13, 14].

Межфазное натяжение убывает сильнее. Понижение σ при 70% FeO в шлаке достигает 1000 *эрг/см*^{2} (кривая *3*). Следовательно, наряду с ослаблением связи между частицами в металлической фазе усиливается взаимодействие ее с оксидным расплавом. По мере обогащения последнего закисью железа структуры граничных слоев металла и шлака сближаются. Асимметрия силового поля, в котором находятся поверхностные частицы, сглаживается, что проявляется в дальнейшем понижением межфазного натяжения. При высоких концентрациях FeO поверхностный слой шлака ориентационно и размерно сочленяется с металлом, насы-

ным кислородом, в связи с чем межфазное натяжение убывает до ьма малых величин.

Таким образом, в данном случае, как и в изученных ранее системах [15, межфазное натяжение велико при незначительном содержании ксидном расплаве ионов, входящих в состав металла. С повышением центрации родственных частиц в обеих фазах, например железа, лорода, марганца [15], кремния [4] или углерода [16], наблюдается енсивное понижение σ, свидетельствующее об их сильной адсорбции межфазной границе. При насыщении поверхностных слоев контакти-ющих жидкостей родственными частицами имеет место более или ме-е совершенное ориентационное и размерное соответствие фаз, в связи ием асимметрия силового поля на границе их раздела незначительна.

Рассмотренные выше результаты вскрывают влияние компонентов сидного расплава на устойчивость неметаллических включений в стали. изкое межфазное натяжение облегчает зарождение новой фазы. Однако ульсии окислов железа в металлическом железе термодинамически олее устойчивы. Чтобы они смогли коалесцировать и за небольшое вре-я удалиться из стали, представляется целесообразным повысить меж-фазное натяжение за счет разбавления дисперсной фазы такими компо-ентами, как CaO, SiO_2 и Al_2O_3.

Скорость агрегации, как известно [17, 18], существенно зависит от абилизирующего действия адсорбционных слоев, которое для подобных ульсий не изучено. Тем не менее, повышение межфазного натяжения слишком малых значений, свойственных границе железо — закись елеза, в известных пределах будет сопровождаться понижением устой-ивости неметаллических включений.

Автор признателен профессору О. А. Есину за просмотр рукописи, оветы и замечания.

Выводы

1. Установлено, что межфазное натяжение железа на границе с рас-лавом CaO — SiO_2— Al_2O_3 велико (1030—1290 *эрг/см*²) и слабо возрастает ри замене двуокиси кремния окисью кальция или алюминия. Это пояс-ено значительно меньшей энергией взаимодействия атомов железа ионами шлака, чем между собой.

2. Обнаружено интенсивное понижение межфазного натяжения при богащении шлака закисью железа. Оно обусловлено растворением FeO железе и адсорбцией ее со стороны обеих фаз.

3. Отмечено, что закись железа облегчает зарождение шлаковых включений в стали и повышает их термодинамическую устойчивость.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступила
15. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Сапиро, Сталь, 4, 311, 1950.
2. С. И. Попель и О. А. Есин, Тр. Уральск. политехн. ин-та, сб. 9, стр. 54, Металлургиздат, 1954.
3. Л. Л. Кунин, Поверхностные явления в металлах, Металлургиздат, стр. 193, 1955.
4. С. И. Попель, О. А. Есин и П. В. Гельд, ДАН СССР, 75, 227, 1950.
5. С. И. Попель, О. А. Есин и Ю. П. Никитин, ДАН СССР, 83, 253, 1952.
6. С. И. Попель, О. А. Есин и П. В. Гельд, ДАН СССР, 74, 1097, 1950.
7. C. Mellor, Comprechensive Treatise on Inorg. a Theoret. Chem., 14, p. II, 1934.
8. С. И. Попель, и О. А. Есин, Ж. прикл. химии, 29, 651, 1956.
9. С. И. Попель, Н. Н. Красовский, О. А. Есин и Ю. П. Никитин, Тр. Уральск. политехн. ин-та, сб. 49, стр. 76, Металлургиздат, 1954.
10. С. И. Попель и О. А. Есин, Ж. неорган. химии, 2, 632, 1957.
11. И. А. Андреев, Тр. ЦНИИ ПКТП, № 2-3, 5, 1945.
12. П. В. Гельд, Н. В. Заимских, Н. Н. Серебренников и Ю. П. Никитин, Ж. прикл. химии, 25, 687, 1952.

13. Б. В. Старк и С. И. Филиппов, Изв. АН СССР, отд. техн. наук, 3, 4
1949.
14. F. A. Halden, W. D. Kingery, Journ. Phys. Chem., 59, 557, 1955.
15. Ю. П. Никитин и О. А. Есин, ДАН СССР, 107, 847, 1956.
16. С. И. Попель, О. А. Есин и Ю. П. Никитин, Тр. Уральск. полите.
ин-та, сб. 49, стр. 76, 1954.
17. Б. Дерягин и М. Кусаков, Изв. АН СССР, отд. матем. и естеств. на
5, 1119, 1937.
18. П. А. Ребиндер и К. А. Поспелова, Вступительная статья в кн
В. Клейтона «Эмульсии», Изд. иностр. лит-ры, М., стр. 11, 1950.

THE EFFECT OF THE COMPONENTS OF AN OXIDE MELT ON ITS INTERFACI TENSION WITH IRON

S. I. Popel

Summary

With the aid of X-ray photography of an iron drop in an oxide melt the interfaci tension (σ) has been determined at 1580° C.

In the case of the melts $CaO—SiO_2—Al_2O_3$, it is high (1060—1290 *erg/cm*^{2}) ar slightly increases on changing the silicon dioxide for calcium or aluminum oxides. Enric ment of the oxide phase in ferrous oxide is accompanied by a large decrease in t interfacial tension.

The high σ values bear witness to weak interaction between the phases.

On introducing FeO to the slag both melts become enriched in related particl (iron and oxygen), the adsorption of which leads to decrease in the assymetry of the fiel of force at the interfacial boundary, and, hence, to insignificant values of σ.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXII 1958 № 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ДИБУТИЛФТАЛАТ-ДИБУТИЛАЗЕЛААТ ПРИ ИСПАРЕНИИ В ВЫСОКОМ ВАКУУМЕ*

В. А. Малюсов, Н. А. Малафеев и Н. М. Жаворонков

Процесс испарения в высоком вакууме (остаточное давление неконден-уемых газов порядка 10^{-4} *мм* рт. ст.) может протекать в равновесных еравновесных условиях. Равновесные условия могут иметь место при арении в замкнутом сосуде без конденсатора, когда все молекулы по- отрыва от поверхности испарения, вследствие отражения от стенок уда и столкновений между собой, в конце концов возвращаются в жид-ю фазу. Неравновесные условия испарения существуют при молекуляр-й дистилляции в тех случаях, когда длина свободного пробега молекул ого же порядка, что и расстояние от поверхности испарения до поверх-сти конденсации h.

В этом случае подавляющая часть молекул достигает поверхности кон-сации без столкновений с другими молекулами. Повышение темпера-ры приводит к увеличению количества испаряющихся молекул, умень-нию длины свободного пробега молекул, увеличению количества столк-вений и, следовательно, к повышению доли молекул, не долетающих до верхности конденсации и возвращающихся обратно на поверхность ис-рения. Поэтому повышение температуры в процессе испарения в соком вакууме в случае молекулярной дистилляции должно приводить переходу процесса неравновесного испарения в процесс равновесного парения даже при наличии в системе конденсатора.

В настоящее время, если не считать работы Хикмана и Тревоя [1,], определивших коэффициенты разделения при равновесном и неравно-сном испарении для системы ди-2-этилгексилфталат—ди-2-этилгексил-бацинат, в литературе не имеется надежных данных по коэффициентам азделения в высоком вакууме.

Для исследования процесса многоступенчатой молекулярной дистил-яции [5] удобно было иметь смесь, коэффициент разделения которой имел ы величину, равную 1,5—1,6, а компоненты этой смеси были бы легко оступны.

Смесью, удовлетворяющей этим требованиям, является смесь дибутил-талата и дибутилазелаата (ДБФ и ДБА), однако коэффициенты разделения ля этой смеси как функция состава и температуры еще не были определе-ны, если не считать данных Вильямса [3], полученных в условиях равно-весного испарения только для температуры 155°.

Задачей настоящего исследования явилось определение коэффициен-тов разделения смеси ДБФ-ДБА в условиях неравновесного и равно-весного испарения.

Определение коэффициентов разделения в условиях неравновесного испарения

Определение коэффициентов разделения проводилось нами в тензи-метре с «падающей струей», который, по данным Хикмана и Тревоя [2],

---

* В выполнении экспериментальной части работы принимала участие И. В. Аристова.

дает более устойчивые и надежные результаты, чем другие типы паратов.

На рис. 1 дана схема устройства тензиметра, отдельные элементы н струкции которого были нами несколько видоизменены по сравнени конструкцией Хикмана и Тревоя [1]. В этом приборе струя циркулир щей нагретой жидкости окружена концентрически расположенным ст лянным конденсатором. Конденсатор по высоте был разделен на 3 зо (верхнюю, среднюю и нижнюю) специальными выемками, являющим сборниками конденсата. Собств но тензиметр 7 имел внутрен диаметр 30 *мм* и высоту средней нижней зон соответственно 45 и *мм*. Циркуляция жидкости осу ствлялась с помощью шестерен того насоса 1 оригинальной к струкции [4], специально изгот ленного для этой цели.

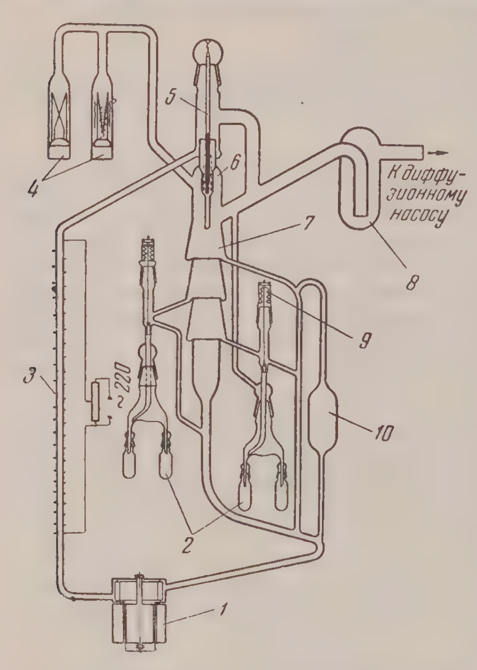


Рис. 1. Тензиметр с «падающей струей». 1 — циркуляционный насос; 2 — «пауки»; 3 — нагреватель; 4 — измерительные лампы; 5 — термометр; 6 — сетка; 7 — корпус тензиметра; 8 — ловушка; 9 — сильфонный клапан; 10 — резервуар

Для нагревания жидкости нагнетательной линии насоса бы намотана спираль из нихромов проволоки. Степень нагрева ре лировалась автотрансформатор Жидкость из нагревателя 3 пост пала в кольцеобразное простра ство верхней части тензимет переливалась через край внутре ней трубки и стекала по внутренн стенке в сливную трубку, имеющу внутренний диаметр 4,5 *мм*. Д лучшего распределения жидкос служила цилиндрическая сетка из нержавеющей проволоки. Д сбора дистиллята из средней нижней зон тензиметра примен лись два «паука» 2 с шестью пр бирками каждый. «Пауки» был снабжены сильфонными клапанам 9. Резервуар 10 служил резервн емкостью для жидкости, когда а парат не работал. Измерение температуры жидкости осуществлялос с помощью калиброванной медно-константановой термопары 5, соедине ной с потенциометром типа ПП (на рисунке вместо термопары изображе термометр). В тензиметре с «падающей струей» были определены коэ фициенты разделения для смеси ДБФ-ДБА, при температурах 60, 80 100 и 110° в интервале концентраций от 10 до 90 мол.% ДБФ. Ра ширить интервал температур не удалось, так как при температуре в ше 110° поверхность струи покрывалась волнами, струя искривлялась наблюдалось сильное разбрызгивание жидкости. При температурах ни же 60° скорость испарения крайне мала и поэтому эти температуры пр практическом осуществлении молекулярной дистилляции едва ли буду иметь применение. Коэффициент разделения рассчитывался по формул

$$\alpha_{\text{м}} = \frac{y\,(1 - x)}{x\,(1 - y)},$$

где y — мол.% ДБФ в дистилляте; x — мол.% ДБФ в струе.

Анализ составов дистиллята и жидкости производился измерением коэффициентов преломления. Экспериментальные данные приведены табл. 1 и на рис. 2. Совпадение составов дистиллята, получаемого в сред

и нижней зонах (см. табл. 1), свидетельствует о хорошем перемешива- жидкости в струе, в результате чего состав поверхностного слоя, с рого и происходит испарение, оставался постоянным. Состав жидко- по высоте струи также практически совершенно не изменялся, так как рость испарения была ничтожна по сравнению со скоростью циркуля- жидкости в тензиметре (диаметр струи обычно был равен 2—2,2 *мм*).

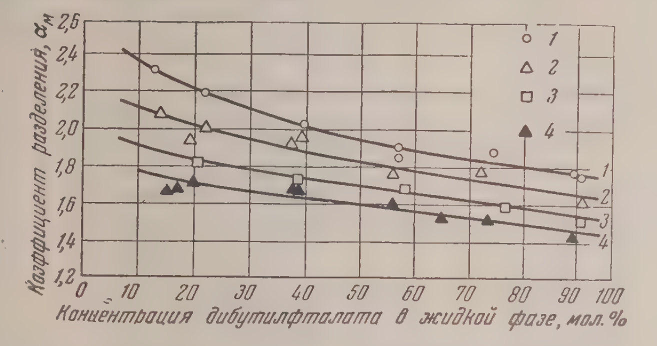


Рис. 2. Зависимость $\alpha_м$ от концентрации дибутилфталата в жидкой фазе. *1* — температура 60; *2* — 80; *3* — 100; *4* — 110°

На рис. 2 представлена зависимость коэффициента разделения $\alpha_м$ от нцентрации ДБФ в жидкой фазе. Из рисунка видно, что коэффициент зделения для смеси ДБФ-ДБА уменьшается с ростом температуры и уве- чением концентрации ДБФ.

Таблица 1

t, °C	Дистиллят средней зоны		Дистиллят нижней зоны		Остаток		$\alpha_м$
	n_D^{20}	мол.% ДБФ	n_D^{20}	мол.% ДБФ	n_D^{20}	мол.% ДБФ	
60	1,4519	25,4	1,4519	25,4	1,4460	12,8	2,32
60	1,4581	38,0	1,4581	38,0	1,4502	21,8	2,2
60	1,4680	57,1	1,4680	57,1	1,4588	39,5	2,03
60	1,4759	71,6	1,4759	71,6	1,4678	56,7	1,92
60	1,4756	71,0	1,4751	70,2	1,4679	56,8	1,86
60	1,4832	84,4	1,4833	84,5	1,4772	74,0	1,9
60	1,4890	93,9	1,4888	93,7	1,4864	89,6	1,79
60	1,4894	94,6	1,4894	94,6	1,4872	90,8	1,77
81	1,4515	24,8	1,4513	24,2	1,4464	13,6	2,09
80	1,4548	31,4	1,4548	31,4	1,4489	19,0	1,95
80	1,4570	35,8	1,4572	36,1	1,4501	21,6	2,02
80	1,4663	54,0	1,4663	54,0	1,4579	37,3	1,94
81	1,4675	56,0	1,4675	56,0	1,4586	39,1	1,98
80	1,4738	67,6	1,4750	70,0	1,4678	56,7	1,78
80	1,4820	82,2	1,4820	82,2	1,4760	71,9	1,80
80	1,4891	94,0	1,4891	94,0	1,4870	90,6	1,63
101	1,4550	31,7	1,4544	30,5	1,4495	20,3	1,82
100	1,4652	51,8	1,4652	51,8	1,4581	38,2	1,74
100	1,4750	70,0	1,4750	70,0	1,4684	57,8	1,70
100	1,4828	83,7	1,4828	83,7	1,4785	76,2	1,60
100	1,4889	93,5	1,4888	93,6	1,4870	90,6	1,52
111	1,4506	22,6	1,4504	22,2	1,4470	14,8	1,68
110	1,4515	24,6	1,4512	23,8	1,4476	16,2	1,69
110	1,4540	29,8	1,4539	29,7	1,4492	19,7	1,73
110	1,4545	50,5	1,4545	50,5	1,4578	37,6	1,69
110	1,4647	50,9	1,4647	50,9	1,4580	37,9	1,70
110	1,4732	66,8	1,4732	66,8	1,4672	55,5	1,61
110	1,4772	73,8	1,4770	73,4	1,4720	64,6	1,54
110	1,4811	80,6	1,4811	80,6	1,4769	73,3	1,53
110	1,4878	92,0	1,4878	92,0	1,4859	88,8	1,45

Определение коэффициента разделения для смеси ДБФ-ДБА в услоі равновесного испарения

Для измерения коэффициента разделения для смеси ДБФ-ДБА в уі виях равновесного испарения нами был использован куб с вращающи барабаном, описанный Хикманом и Тревоем [2]. Специальные исследо ния упомянутых авторов дают основание полагать, что в аппарате так типа получаются наиболее воспроизводимые данные. Конструкция п бора дана на рис. 3.

Куб представлял собой стеклянный цилиндр *1* диаметром 40 и дли 70 *мм*, соединенный изогнутой трубкой с цилиндром *7*, в который при мощи шлифа вставлялся конденсатор *6*. Трубка *4* являлась байпасом. шалкой служил барабан *2* из нержавеюі стали, открытый на концах. Вращение ба бана осуществлялось при помощи магні *3*. В свою очередь, вращение от электроі тора к магниту *3* передавалось через черв ную передачу. Выход паров из куба в к денсационное пространство был закрыт ста ным шариком *5*, который во время отбо проб при помощи магнита перемещался в сі циальный карман. Вакуум в системе соз вался теми же вакуумными насосами, что в тензиметре с «падающей струей». Куб б погружен до уровня нижнего конца конде сатора в термостат, заполненный глицер ном. Термостат был снабжен мешалкой нагревателями. Контактным термометро соединенным с реле, обеспечивалось пост янство температуры глицерина с колеб ниями не выше ±0,2°. Во время опытов ку на одну четверть объема был заполне смесью ДБФ-ДБА.

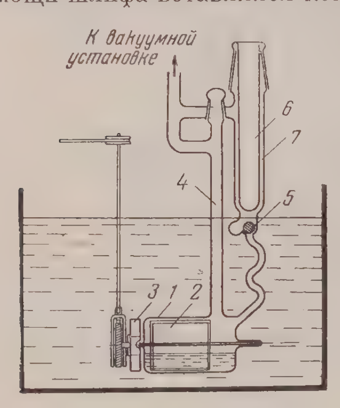


Рис. 3. Равновесный аппарат. *1* — корпус аппарата; *2* — металлический барабан; *3* — магнит; *4* — байпасная линия; *5* — металлический шарик; *6* — конденсатор; *7* — корпус конденсатора.

Прежде чем начать опыты по определе нию коэффициента разделения для смес ДБФ-ДБА, необходимо было выяснить влияние на эффективность куб таких важных факторов, как продолжительность опыта, продолжител ность отбора проб паровой фазы и температуры конденсатора. Данны этих предварительных испытаний позволили вывести заключение, чт слишком быстрый отбор пробы приводит к заниженным результатам Было найдено также, что температура конденсатора должна быть не выш —80°, а продолжительность выдержки аппарата до отбора пробы — в преде лах от 10 до 60 мин. В наших опытах время отбора пробы при открытом шарике при $t = 80°$ составляло 15—60 мин.; при $t = 100°$ — 2—5 мин при 120 — от 0,5 до 2 мин. или 5—8 мин. при закрытом шарике. В эті условиях объем пробы на конденсаторе составлял 0,1—0,2 *см*³.

Конденсатор обычно охлаждался жидким азотом или сухим льдом ацетоном. При этом проба конденсата намерзала на внутренней поверхности конденсатора, который после охлаждения аппарата и снятия вакуума вынимался. Проведенные расчеты показали, что скорость отбора паров при взятии пробы по сравнению со скоростью испарения в кубе составляла величину от $\frac{1}{100}$ до $\frac{1}{300}$ и, таким образом, можно было считать, что равновесные условия при испарении не нарушались. Опыты проводились в пределах концентраций ДБФ в жидкости от 12,5 до 86 мол. % при трех температурах: 80, 100 и 120°. Каждый опыт повторяли от 3 до 7 раз и рассчитывалось среднее значение коэффициента разделения. Результаты измерений даны в табл. 2, а на рис. 4 представлена зависимость ко-

Таблица 2

, °C	Концентрация ДБФ в жидкости, мол. %	Средняя величина α_p	t, °C	Концентрация ДБФ в жидкости, мол. %	Средняя величина α_p
80	12,8	1,96	120	47,4	1,47
100	12,6	1,77	80	59,0	1,69
120	12,6	1,65	100	59,0	1,60
80	28,2	1,76	120	59,0	1,52
100	27,8	1,71	80	72,4	1,70
80	36,0	1,77	100	72,4	1,57
100	36,0	1,65	120	72,4	1,47
120	36,0	1,58	80	86,0	1,55
80	47,4	1,72	100	86,0	1,54
100	47,4	1,62	120	86,0	1,405

фициента разделения α_p от концентрации ДБФ в жидкости при температурах 80, 100 и 120°.

Кривая *4* отражает данные Вильямса [3] при температуре 155°, олученные автором в приборе типа Отмера. Характер изменения коэффициентов разделения для условий равновесного испарения тот же, что для неравновесного испарения, т. е. α_p уменьшается с ростом температуры и с ростом концентрации ДБФ в жидкой фазе.

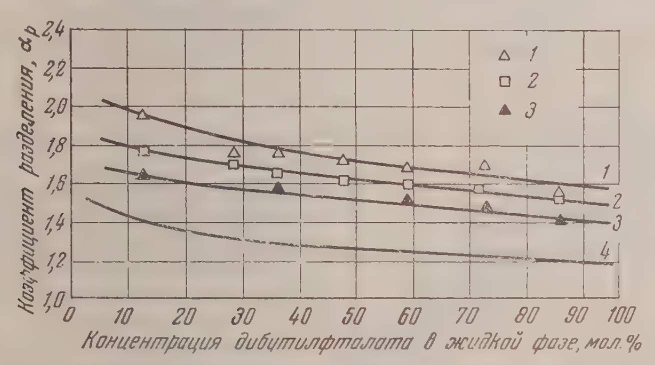


Рис. 4. Зависимость α_p от концентрации дибутилфталата в жидкой фазе. *1* — температура 80; *2* — 100; *3* — 120°; *4* — данные Вильямса для температуры 155°

На основании проведенных исследований мы имели возможность сравнить данные по величинам коэффициентов разделения, полученным в тензиметре с «падающей струей» в условиях неравновесной дистилляции и в равновесном аппарате в условиях равновесной дистилляции при одинаковых температурах. Соответствующие данные для темпе-

Таблица 3

, °C	Концентрация ДБФ в жидкой фазе, мол. %	$\alpha_м$	α_p	$\frac{\alpha_м}{\alpha_p}$	t, °C	Концентрация ДБФ в жидкой фазе, мол. %	$\alpha_м$	α_p	$\frac{\alpha_м}{\alpha_p}$
30	10	2,12	1,98	1,070	100	10	1,90	1,79	1,060
	20	2,015	1,89	1,065		20	1,835	1,735	1,058
	30	1,94	1,82	1,065		30	1,78	1,69	1,052
	40	1,89	1,76	1,072		40	1,74	1,65	1,054
	50	1,83	1,71	1,070		50	1,70	1,62	1,050
	60	1,78	1,68	1,060		60	1,66	1,59	1,044
	70	1,75	1,645	1,062		70	1,62	1,56	1,040
	80	1,71	1,615	1,058		80	1,585	1,53	1,037
	90	1,675	1,585	1,056		90	1,55	1,50	1,034

ратуры 80 и 100° представлены в табл. 3 и на рис. 5, где сплошными ниями даны значения $\alpha_м$, а пунктирными линиями значения $\alpha_р$. Как и довало ожидать, коэффициенты разделения при испарении в высо вакууме для равновесных условий имеют меньшие значения, чем при у вии неравновесной дистилляции.

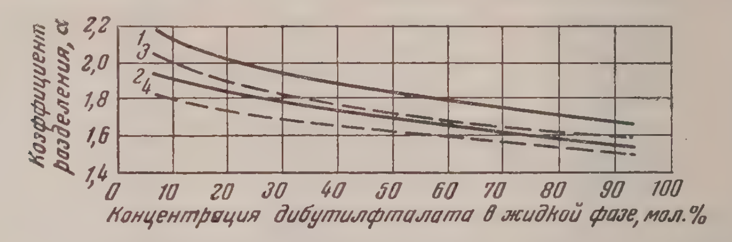


Рис. 5. Сравнение данных по $\alpha_м$ и $\alpha_р$ для температур 90 и 100°. *1* — $\alpha_м$ при 80; *2* — $\alpha_м$ при 100; *3* — $\alpha_р$ при 80; *4* — $\alpha_р$ при 100°

В то же самое время из табл. 3 видно, что с увеличением температу отношение величин $\frac{\alpha_м}{\alpha_р}$ стремится к единице, составляя для температу 80° в среднем величину 1,07 и для температуры 100° величину 1,05. Со ветствующий расчет из опытн данных для 110° дает среднее зн чение $\frac{\alpha_м}{\alpha_р} = 1{,}03$. Приближен величины $\frac{\alpha_м}{\alpha_р}$ к единице с увел чением температуры подтвержда высказанное ранее положение переходе процесса неравновесно испарения в равновесный проце при повышении температуры.

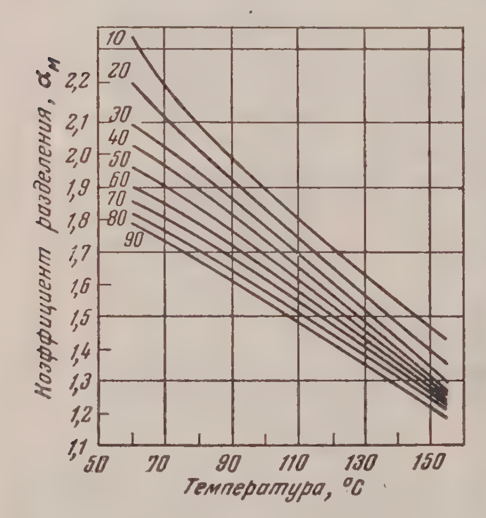


Рис. 6. Зависимость $\alpha_м$ от температуры и состава для смеси ДБФ - ДБА. Цифры у кривых обозначают молярный процент дибутилфталата в жидкой фазе

Полученные данные позволя с достаточным основанием сдела предположение о том, что при те пературе 155° для системы ДБФ ДБА даже в условиях молекуля ной дистилляции отношение - будет равно единице. В соотве ствии с этим для расчета коэфф циента разделения в процессе м лекулярной дистилляции нами п строена серия кривых (рис. 6 позволяющих определять величины коэффициента разделения ($\alpha_м$) в инте вале концентраций от 10 до 90 мол. % ДБФ в жидкости и в интервале тем ператур от 60 до 155°. При построении этих кривых использованы полу ченные нами данные по испарению в тензиметре с «падающей» струей пр температурах 60, 80, 100 и 110°, а также данные Вильямса [3], получе ные им при равновесном испарении в аппарате типа Отмера при 155°

Выводы

В результате проведенных исследований показано, что:

1. Коэффициенты разделения смеси дибутилфталат — дибутилазе лаат при неравновесном испарении ($\alpha_м$) больше коэффициентов разделени при равновесном испарении ($\alpha_р$)

2. По мере повышения температуры отношение коэффициентов разделения $\frac{\alpha_м}{\alpha_р}$ в полном соответствии с теоретическими предпосылками стремится к единице, так как при этом имеет место постепенный переход неравновесного процесса испарения в равновесный.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
16. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. C. D. Hickmann, O. J. Trevoy, Ind. Eng. Chem., 44, 8, 1882, 1952.
2. C. D. Hickmann, O. J. Trevoy, Ind. Eng. Chem., 44, 8, 1903, 1952.
3. W. Williams, Ind. Eng. Chem., 39, 6, 779, 1947.
4. Н. А. Малафеев и Д. Н. Глазунов, Приборы и стенды, N-ПС 55-462, ИТЭИН, Москва, 1955.
5. В. А. Малюсов, Н. Н. Умник, Н. А. Малафеев и Н. М. Жаворонков, ДАН СССР, 190, № 4, 828, 1956.

DETERMINATION OF THE SEPARATION COEFFICIENTS OF A MIXTURE OF DIBUTYLPHTHALATE AND DIBUTYL AZELATE

V. A. Malyusov, N. A. Malafeev, N. M. Zhavoronkov

Summary

The separation coefficients of a dibutylphthalate — dibutylazelate mixture during equilibrium and non-equilibrium vaporization under high vacuum (1.10^{-4} *mm* Hg residual gas pressure) have been determined.

It has been shown that the separation coefficients are of greater value for non-equilibrium (α_M) than equilibrium (α_P) vaporization. On raising the temperature the ratio tends to unity.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В ТИТАНОСОДЕРЖАЩИХ ШЛАК

В. И. Мусихин и О. А. Есин

Электродная поляризация в расплавленных солях известна давно носит в ряде случаев концентрационный характер [1]. Обнаруженная последнее время поляризация в жидких шлаках [2] еще мало изуче однако и здесь можно ожидать замедленную диффузию. Действитель по измерениям ряда авторов [3, 4] коэффициенты диффузии CaO и в расплавах $CaO — Al_2O_3 — SiO_2$ имеют п температурах 1350—1580° порядок вели ны (10^{-6}—10^{-7} $см^2сек^{-1}$), совпадающий с левыми расплавами [5], т. е. меньший, ч в водных растворах ($10^{-5}см \cdot сек^{-1}$) [6].

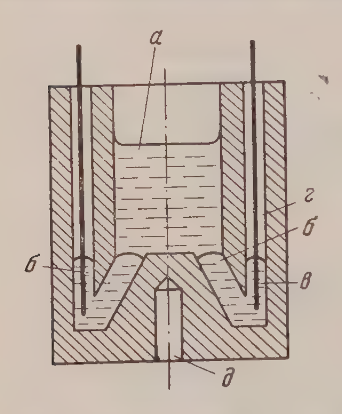


Рис. 1. Электролизер: *а* — отделение для шлака; *б* — отделение для электродов; *в* — вольфрамовые токоотводы; *г* — каналы для токоотводов; *д* — отделение для термопары

В нижеследующем приводятся полученн нами данные, подтверждающие сказан на примере титансодержащих шлаков.

Методика эксперимента

Измерения катодной поляризации в расп вах $CaO — MgO — Al_2O_3 — B_2O_3$ с небольши добавками окислов титана проводились комму торным методом [2]. Применению прямого мето мешали трудности изготовления капилляра Лу на — Габера, пригодного для высоких температу Конструкция электролизера, предложенная Пи телли [7], оказалась неподходящей, так как да в измерениях с хлористым свинцом при 530° с н были обнаружены достаточно большие омическ ошибки [8]. Напротив, использование коммутато ного метода вполне оправдалось медленным изме нием поляризации со временем. Действительн специальными наблюдениями за ходом поляризации спустя 10^{-5}—10^{-6} сек. пос выключения тока, осуществленными путем усиления сигнала, подаваемого на като ный осциллограф, было установлено отсутствие быстрых спадов потенциала.

Электролизер (рис. 1) изготовлялся из куска плавленого магнезита, он имел од общее отделение *а* для шлака и три *б* для жидких электродов. Токоотводами служил вольфрамовые стержни *в*, проходившие через каналы *г*. Контроль температуры осущ ствлялся W — Mo-термопарой, горячий спай которой помещался в отделении Электродами во всех опытах были жидкие сплавы меди с титаном (3—5% Ti).

Результаты измерений и их обсуждение

Некоторые из полученных данных представлены на рис. 2. Состав расплавов приведены в табл. 1. Кривые *1*, *2*, *3* и *4* (соответственно шлак *1*—*4*, табл. 1) относятся к температуре 1400° и обладают четко выраженны предельными плотностями тока ($i_п$). Между последними и концентрацие двуокиси титана имеется прямая пропорциональность:

% TiO_2	0,5	0,8	1,1	1,55
$i_п$ $а/см^2$	0,055	0,093	0,125	0,190

соответствии с этим для расплава *5* (кривая *5*) предельная плотность не достигается даже при 4,4 $a/см^2$, так как % TiO_2 здесь очень высок.

Поскольку электроды содержат титан, а коэффициент диффузии в жидких металлах значительно больше, чем в шлаках [9, 10], в нашем случае

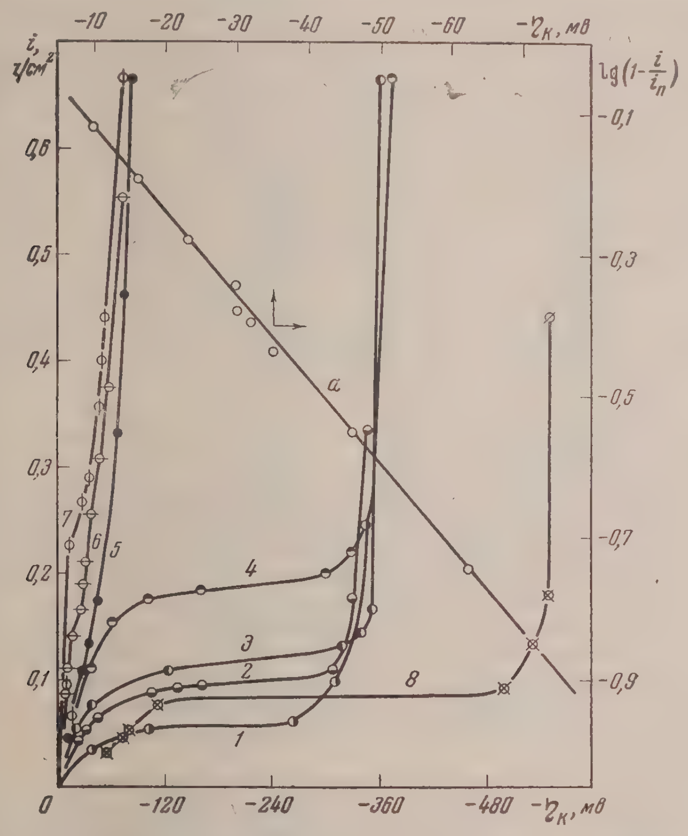


Рис. 2. Поляризационные кривые на Cu,- Ti-катоде в системах: $CaO - MgO - Al_2O_3 - B_2O_3 - TiO_2$ (*1—5*), $CaO—Al_2O_3—MgO — TiO_2$ (*6 — 7*) и $CaO — B_2O_3 — TiO_2$ (*8*) при 1400°. Прямая *a*—в координатах $\eta_к$, $\ln\left(1 - \frac{i}{i_п}\right)$

можно применить простейшее уравнение концентрационной поляризации ($\eta_к$)

$$\eta_к = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_п}\right). \qquad (1)$$

Точки первых участков поляризационных кривых (до предельной плотности тока), нанесенные на график в координатах

$$\eta_к, \ldots \ln\left(1 - \frac{i}{i_п}\right),$$

хорошо укладываются на одной прямой (*a*, рис. 2) с угловым коэффициентом 0,08, что при температуре опыта отвечает $n \simeq 4$. Таким образом, этот участок кривых соответствует процессу восстановления четырехвалентного титана до металлического:

$$Ti^{4+} + 4e \rightarrow Ti_{мет}, \qquad (2)$$

а сопровождающая его поляризация является концентрационной и об
словлена замедленной диффузией ионов Ti^{4+}. Отсутствие быстрых спад
поляризации также свидетельствует о ее диффузионном характере. Кр
вые *1*, *2*, *3* и *4* поэтому можно рассматривать как полярограммы с волнам

Таблица 1

№	% CaO	% MgO	% Al_2O_3	% B_2O_3	% TiO_2
1	42,9	5,9	44,3	6,0	0,5
2	42,8	5,8	44,4	5,9	0,8
3	42,8	6,0	44,3	5,7	1,1
4	42,8	5,8	44,2	5,6	1,55
5	20,8	3,4	16,0	4,8	55,0
6	46,0	6,0	47,0	—	0,6
7	46,0	6,3	47,7	—	0,9
8	61,6	—	—	38,2	0,3
9	42,8	5,8	44,5	6,0	1,50
10	42,9	5,9	44,6	5,9	1,3
11	42,8	6,0	44,4	5,8	2,0

четырехвалентного титана, снятыми на фоне CaO, MgO, Al_2O_3, B_2O_3 пр температуре 1400°.

В опытах с расплавами, не содержащими B_2O_3 (шлаки и кривые *6* и *7* рис. 2, табл. 1), не было обнаружено при тех же температурах и концентрациях TiO_2 ясно выраженных предельных токов. На кривых имелись лишь небольшие перегибы. По-видимому, в этом случае потенциалы осаждения титана и алюминия сближаются. Напротив, в шлаках без глинозема потенциал начала второй ветви значительно отодвигается в сторону более отрицательных значений (кривая *8*, рис. 2). Вероятно, он отвечает выделению не растворимого в меди бора. Присутствие обоих окислов в шлаке приводит, по-видимому, к усилению связи глинозема с расплавом и повышает потенциал его осаждения. В этом случае предельные токи четко выявляются.

Промежуточные ступени восстановления, обнаруженные в водных растворах [11], на медно-титановом катоде нами не наблюдались, вероятно, вследствие значительной деполяризации при растворении Ti в Cu. Напротив, на катоде из сплава железа с фосфором (10% P) и титаном (2—3% Ti), где деполяризация, по-видимому, мала, происходит главным образом перезарядка Ti^{4+} до Ti^{3+}. Действительно, в координатах $\eta_к$, $\ln(1 - i/i_п)$ точки начального участка кривой *9* (рис. 3) укладываются, как и в предыдущем случае, на прямой *б*, угловой коэффициент которой отвечает $n = 1{,}2—1{,}3$.

Применимость в этом случае простейшего уравнения концентрационной поляризации обусловлена тем, что равновесие между электродом и шлаком

$$3Ti^{4+}_{(шл)} + Ti_{(элек\text{-}д)} \rightleftarrows 4Ti^{3+}_{(шл)} \qquad (3)$$

здесь сдвинуто вправо сильнее, чем для сплава Cu — Ti. Поэтому начальная концентрация Ti^{3+} в шлаке достаточно велика, чтобы пренебречь поляризацией, вызванной накоплением ионов трехвалентного титана.

Подтверждением сказанному является заметно меньший предельный ток, чем на медно-титановых катодах. Это указывает на понижение содержания Ti^{4+} в шлаке в результате протекания реакции (3).

Наряду с перезарядкой Ti^{4+} до Ti^{3+} на электроде Fe, P, Ti частично протекают, по-видимому, и процессы восстановления Ti^{3+} до Ti^{2+}, Ti^{4+} до Ti^{2+} и Ti^{4+} до Ti, о чем свидетельствует коэффициент *n*, больший единицы.

На твердом вольфрамовом катоде, где деполяризация практически от-[с]тствует, происходит также только перезарядка ионов титана. Так как [в] этом случае реакция (3) вообще не имеет места, то начальные концентра-[ци]и ионов Ti^{3+} и Ti^{2+} очень малы. Концентрационная поляризация, свя-

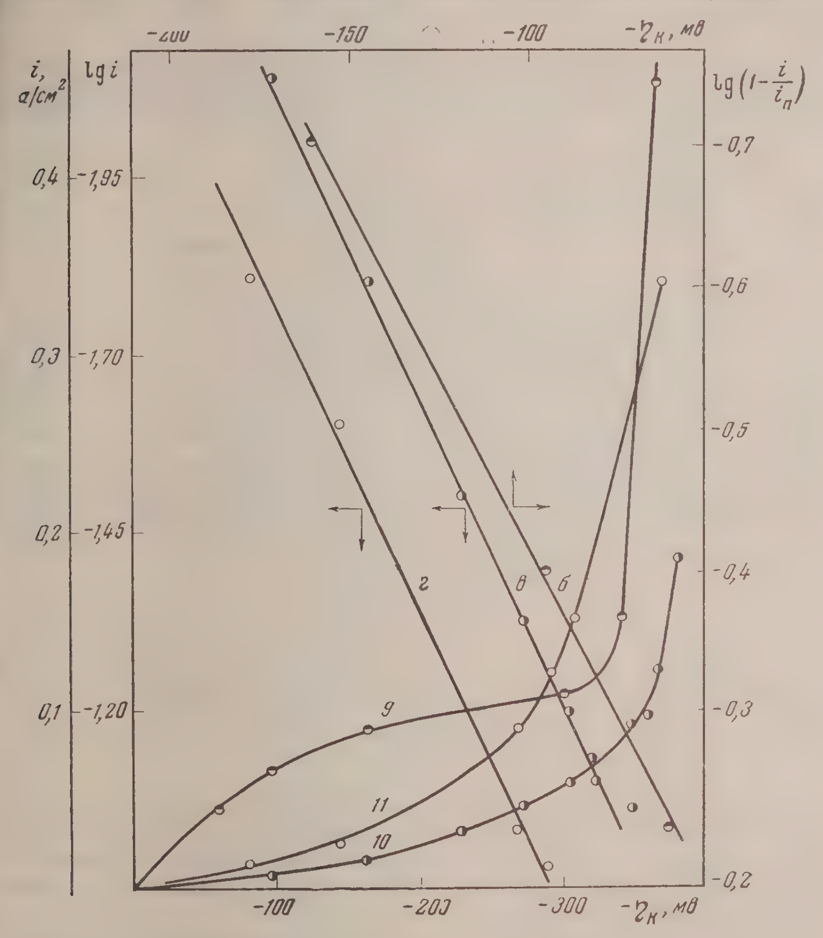


Рис. 3. Поляризационные кривые на Fe,-P,-Ti (*9*) и W- (*10 — 11*) катодах в системе CaO, MgO, Al_2O_3, B_2O_3 — TiO_2 при 1400°. Прямые *б* — в координатах $\eta_к$, $\ln(1 - i/i_п)$, *в* и *г* — в координатах $\eta_к$, $\ln i$

занная с их накоплением в приэлектродном слое, будет доминирующей. Иначе говоря, в уравнении

$$\eta_к = -\frac{RT}{nF}\ln\left(1+\frac{i}{i_п}\right)+\frac{RT}{nF}\ln\left(1-\frac{i}{i_п}\right) \qquad (4)$$

При очень низком содержании Ti^{3+} и Ti^{2+} отношение $i/i'_п$ даже при малых i значительно больше единицы и главную роль играет первое слагаемое. В соответствии с этим поляризационные кривые *10* и *11* (рис. 3) имеют вид простых логарифмик:

$$\eta_к = a - \frac{RT}{nF}\ln i, \qquad (5)$$

для которых $n \approx 1$, а начальные участки кривых *10*, *11* в координатах $n_к$ — $\ln i$ укладываются в прямые (*в* и *г*, рис. 3).

Выводы

1. При температурах 1375—1400° проведены измерения катодной поляризации для процессов восстановления ионов титана на Cu—Ti, Fe—P—Ti и W электродах в расплавах окислов CaO — MgO — Al_2O_3 — B_2O_3, содержащих небольшие добавки TiO_2.

2. Показано, что поляризация, сопровождающая полное и частичное восстановление ионов титана, вызвана замедленной диффузией ионов в расплаве.

Институт металлургии
Уральского филиала АН СССР
Свердловск

Поступила
21. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. К. Делимарский, Успехи химии, 23, 767—779, 1954.
2. О. А. Есин и Л. К. Гаврилов, Ж. физ. химии, 29, 566—575, 1955.
3. H. Towers, M. Paris a. J. Chinman, J. of Metals, № 11, 1455, 1953.
4. T. Saido a. I. Kawai, Chem. Abstrac., 10, № 21, 12641, 1954.
5. N. H. Nachtrieb, M. Steinberg, J. Am. Chem. Soc., 70, 4613, 1948; J. Am. Chem. Soc., 2, 3558, 1950.
6. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, стр. 80—81, Изд-во МГУ, М., 1952.
7. R. Piontelli a. G. Montanelli, J. Chem. Phys., 23, 1781, 1954.
8. R. Piontelli a. G. Sternheim, J. Chem. Phys., 23, 1358, 1955.
9. M. Paschke u. H. Hartmann, Archiv Eisenhüttenw., 9, 305, 1935.
10. И. С. Куликов и А. А. Жуховицкий, Производство и обработка стали, Сб. трудов Московского ин-та стали, 1954.
11. О. А. Есин, Ж. физ. химии, 14, 731, 1940.

CATHODIC POLARIZATION IN TITANIUM CONTAINING SLAGS

V. I. Musikhin* and *O. A. Esin

Summary

The polarization accompanying the complete and partial reduction of titanium ions in melts of the oxides CaO—MgO—Al_2O_3—B_2O_3—TiO_2 on Cu, Ti, Fe, P, Ti and W cathodes has been measured at 1375—1400°C by the commutator method. The curves obtained are well described by concentration polarization equations, bearing evidence of the diffusion character of the process.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXII 1958 № 10

О ПРИРОДЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА СКОРОСТИ РЕКОМБИНАЦИИ РАДИКАЛОВ

А. Д. Степухович

Бимолекулярные, гомогенные реакции квадратичной рекомбинации алкильных радикалов:

$$2\dot{R}_1 \rightleftarrows (R_1)_2 \quad (1)$$

и

$$\dot{R}_1 + \dot{R}_2 \rightleftarrows R_1R_2, \quad (2)$$

являются весьма распространенными в схемах превращений органических веществ по цепному механизму. Эти реакции термодинамически сопряжены с реакциями диссоциации соответствующих соединений $(\dot{R}_1)_2$ или R_1R_2. При помощи реакции рекомбинации обычно заканчиваются цепи в объеме, так как они сопровождаются исчезновением двух свободных валентностей.

Реакции (1) и (2) часто происходят как реакции диспропорционирование

$$\dot{R}_1 + \dot{R}_2 \rightleftarrows M_1 + M_2, \quad (3)$$

в результате которых образуются предельная и непредельная молекулы углеводородов. Реакции, обратные (1), (2) и (3), могут, очевидно, служить источником получения радикалов.

При изучении кинетики бимолекулярной реакции рекомбинации CH_3-радикалов в широком интервале температуры (300—1100° K) было найдено отрицательное значение энергии активации [1] $E_{\text{рек}} = -2{,}2 \pm 0{,}5$ *ккал/моль*. Это означает, что с возрастанием температуры скорость рекомбинации CH_3-радикалов уменьшается по закону $e^{\frac{2700}{RT}}$, т. е. при увеличении температуры, например, от 300 до 1000° K скорость уменьшается приблизительно в 25 раз.

Статистическое толкование энергии активации как разности между средней энергией активированных и нормальных молекул чисто формально допускает отрицательное значение этой величины. Тем не менее физически трудно представить, чтобы активированные молекулы обладали средней энергией, меньшей чем нормальные, так как процесс активации, согласно обычным представлениям, всегда связан с увеличением энергии частиц по сравнению с их нормальным состоянием.

Отрицательное значение энергии активации физически означает, что для успешного прохождения реакции энергия должна не подводиться к реагирующим частицам, а отводиться от них. Действительно, в случае рекомбинации атомов H или каких-либо других (Br и др.)

$$\vec{H} + \overleftarrow{H} + \vec{M} \rightleftarrows \overleftarrow{H}_2 + \vec{M} \quad (4)$$

известно, что реакция происходит как тримолекулярная, с участием какой-либо третьей частицы, забирающей избыточную кинетическую энергию молекулы в момент ее образования и тем самым позволяющей ей стабилизоваться в потенциальной яме [2]. Таким образом, в случае тримолекулярных реакций отрицательная энергия активации приобретает простой физический смысл — отводимой избыточной энергии в форме кинетической (или излучения), мешающей стабилизоваться молекулам продукта реакции.

В истории химии впервые отрицательный температурный коэффици[...] скорости был обнаружен именно в тримолекулярной реакции [3]

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2,$$

играющей важную роль в камерном процессе получения серной кисло[...] в которой избыточную энергию в форме кинетической забирает одна [...] разлетающихся молекул двуокиси.

Но отрицательное значение энергии активации в бимолекулярной [...] комбинации CH_3 или других более сложных радикалов не имеет смыс[...] так как «емкость» сложных частиц в отношении распределения избыт[...]ной энергии обычно довольно велика, и при столкновении они долж[...] сваливаться в потенциальную яму без участия третьей частицы, т. е. обр[...]зуют одну молекулу чисто бимолекулярным путем и притом без отда[...] энергии излучением. Энергия активации в таких реакциях должна бы[...] положительной и близкой к нулю или просто равной нулю.

Как же объяснить наблюдаемое отрицательное значение энергии акт[...]вации в таких случаях?

Можно дать простое и общее объяснение отрицательному температу[...]ному коэффициенту скорости реакции рекомбинации радикалов, предп[...]ложив, что он выражает уменьшение стерического фактора бимолекуля[...]ной реакции с увеличением температуры [4], а энергия активац[...] процесса рекомбинации равна нулю (или очень малая, но положительна[...] величина).

Действительно, согласно полученному ранее закону изменения стер[...]ческого фактора (s) бимолекулярной реакции с изменением температур[...] имеем для CH_3-радикалов [4]

$$\frac{s_{T_2}}{s_{T_1}} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{3.5}. \quad (6)$$

Увеличение температуры от 300 до 1000° K должно сопровождаться[...] согласно (6), уменьшением стерического фактора бимолекулярной реакци[...] рекомбинации CH_3 приблизительно в 60 раз, что соответствует отрица[...]тельной энергии активации рекомбинации $E_{рек} = -3{,}6$ *ккал*. Это меньш[...] чем на 1 *ккал* отличается от найденной экспериментально и лежит на гра[...]нице ошибок опыта в этой области измерений.

Обратимся теперь к экспериментальным данным [1] с тем, чтобы выяс[...]нить, насколько формула (6) хорошо передает их.

Согласно формуле для константы скорости бимолекулярной реакции

$$k = sze^{-E/RT}, \quad (7)$$

отношение констант при различной температуре равно

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{s_1 z_1 e^{-E/RT}}{s_2 z_2 e^{-E/RT_2}}. \quad (8)$$

При условии, что энергия активации рекомбинаций радикалов равна нулю, получаем

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{s_1 z_1}{s_2 z_2}. \quad (9)$$

Принимая во внимание, что $z \sim \sqrt{T}$, имеем

$$\frac{k_1 T_1^{-1/2}}{k_2 T^{-1/2}} = \frac{s_1}{s_2}. \quad (10)$$

Таким образом отношение значений $kT^{-1/2}$, экспериментально определяемой авторами [1], при двух различных температурах равно отношению стерических факторов реакции, в то время как в трактовке авторов это отношение равно отношению экспонент.

В таблице сопоставлены значения s_{T_1}/s_{T_2}, вычисленные по формуле (6) и по экспериментальным данным [1], а также по отношению экспонент при значениях нижней и верхней границ экспериментально найденной энергии активации ($E_{рек} = -1700$ *ккал/моль*; $E_{рек} = -2700$ *ккал/моль*).

Как видно, расчет по формуле (6) приводит к согласию с эксперимен-
ьными данными не худшему, чем вычисления по закону $e^{E/RT}$.

ичины отношений стерических факторов реакции рекомбинации метил-радикалов, вычисленные по экспериментальным данным [1] и формуле (6)

°K	$s_{оп}=kT^{-1/2}$ [1]	Интервал температуры	$\left[\frac{s_{T_1}}{s_{T_2}}\right]_{оп}$	$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3,5}$ (6)	$\frac{e^{1700/RT_1}}{e^{1700/RT_2}}$	$\frac{e^{2700/RT_1}}{e^{2700/RT_2}}$
434	0,655	434—466	1,21	1,28	1,14	1,24
466	0,540	466—502	1,04	1,28	1,14	1,23
502	0,520	502—551	1,25	1,38	1,16	1,27
551	0,414	551—617	1,20	1,48	1,18	1,30
617	0,344	617—713	1,42	1,69	1,21	1,35
713	0,242	—	—	—	—	—
1008	0,176	1008—1087	1,22	1,29	1,06	1,10
1087	0,144					

Интересно, что расчет по формуле (6) повсюду дает величины отноше-
ия s_{T_1}/s_{T_2}, незначительно превышающие находимые из опыта. Для пол-
ого согласия с опытом достаточно допустить, что реакция рекомбинации
дикалов имеет энергию активации порядка 0,5—1 *ккал/моль.*

Итак, причиной находимого отрицательного температурного коэффи-
иента скорости бимолекулярных реакций рекомбинации радикалов (да
других бимолекулярных реакций с нулевой или очень маленькой энер-
ией активации) является уменьшение стерического фактора реакции с
величением температуры, т. е. увеличение пространственных затруднений
еакции. Физически это понятно, так как активированный комплекс в
имолекулярных реакциях является более упорядоченной конфигурацией
образование его связано с отрицательной энтропией активации. Повы-
ение температуры затрудняет образование этой конфигурации.

Выводы

1. Показано, что отрицательный температурный коэффициент скоро-
ти рекомбинации радикалов на самом деле обусловлен уменьшением сте-
ического фактора реакции с увеличением температуры. Это связано с
трицательной энтропией активации активированного комплекса в бимо-
екулярных реакциях, т. е. с более упорядоченной конфигурацией, осу-
ществление которой с повышением температуры затрудняется.

2. Отрицательная энергия активации в бимолекулярных реакциях не
имеет смысла, а расчет показывает, что реакция рекомбинации радикалов,
о-видимому, имеет маленькую положительную энергию активации.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила
21. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

. K. U. Ingold, F. P. Lossing, J. Chem. phys., 21, 368, 1953.
. Л. Кассель, Кинетика гомогенных газовых реакций, ОНТИ, Ленинград, 1937.
. M. Bodenstein, Z. phys. Chem., 100, 82, 1924.
. А. Д. Степухович, Успехи химии, 26, 263, 1956; Докл. АН СССР, 107, 436, 1956.

ON THE NATURE OF THE NEGATIVE TEMPERATURE COEFFICIENT OF THE RATE OF RADICAL RECOMBINATION

A. D. Stepukhovich

Summary

It has been shown that the negative temperature coefficient of the rate of recombination of radicals is due to a lowering of the steric factor (5) of the reaction with rising temperature rather than the necessity of energy removal from the reaction. Calculations according to the relation $s \sim T^{-3.5}$ agree satisfactorily with the experimental data.

The recombination reaction evidently possesses a very small positive value for the activation energy.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

РАДИАЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЗОТА

III. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ И СОПОСТАВЛЕНИЕ С ДАННЫМИ ПО ЭЛЕКТРОРАЗРЯДУ

М. Т. Дмитриев

В статьях [1, 2] были изложены результаты исследования реакции окисления азота, вызываемой электронным ударом. В статье [3] были приведены результаты изучения кинетики этой реакции, вызываемой быстрыми электронами при атмосферном давлении. Для получения дополнительных данных о механизме радиационной реакции мы провели некоторые измерения в электрических разрядах. Сопоставление с данными, полученными при действии ионизирующих излучений, дает некоторые сведения также о механизме этого процесса в разрядах. В то же время следует иметь в виду особенности, присущие разряду,— местное повышение температуры, наличие электрического поля, каталитическое действие электродов, активированных разрядом.

Прежде всего надлежало выяснить, соответствует ли кинетика реакции в разряде кинетике радиационной реакции. Второй задачей работы являлось выяснение роли ионов в этой реакции в условиях разряда.

Измерения проводились в высокочастотном и других видах разряда. Энергия разряда определялась в калориметре. Окислы азота анализировались спектрофотометрически.

На рис. 1 приведена зависимость выхода NO_2 от длительности разряда, полученная в статической системе. Процесс характеризуется установлением стационарного состояния. Такой же ход имеют зависимости выхода NO_2 от времени пребывания газа в зоне разряда, полученные в проточной системе.

На рис. 2 приведена зависимость выхода NO_2 от состава газовой смеси. Максимальные количества NO_2 образуются в смеси состава 1 : 1. Эти данные, а также зависимость выхода NO_2 от давления, измеренная при давлении до 1 *мм* рт. ст. в тихом, тлеющем, дуговом и высокочастотном разрядах, соответствуют уравнению второго порядка:

$$v = kP_{N_2} \cdot P_{O_2},$$

где v — скорость реакции, P_{N_2} и P_{O_2} — парциальные давления азота и кислорода, k — константа скорости реакции.

В табл. 1 приведены некоторые данные, указывающие на выполняемость уравнения второго порядка в высокочастотном разряде.

Выполняемость уравнения второго порядка была нами установлена также при облучении азот-кислородных смесей при атмосферном давлении электронами с энергией 200 *кэв* [3], при давлении до 0,1 *мм* рт. ст. электронами с энергией 40 eV [4] и в различных электрических разрядах при давлениях до 1 *атм* [5].

На выполняемость уравнения второго порядка в электрическом разряде было указано также Т. В. Заболоцким [6]. Таким образом, порядок реакции в электроразрядах такой же, как и при электронном ударе. Поскольку кинетика реакции однозначно связана с ее механизмом, можно

Таблица 1

Константа скорости второго порядка реакции окисления азота в высокочастотном разряде

ительн. зида, мин.	Количество NO_2, объемн. %	*k*, *см³/мол. сек*·10^{23}	Молярная доля кислорода	*v*, *мол·сек*$^{-1}$·*см*$^{-3}$·10^{-16}	*k*, *см³/мол·сек*$^{-1}$$10^{23}$
1	0,45	1,62	0,1	0,93	1,64
2	0,85	1,67	0,2	1,71	1,68
3	1,25	1,65	0,3	2,16	1,62
4	1,60	1,60	0,4	2,48	1,62
5	2,00	1,62	0,5	2,61	1,65
6	2,40	1,63	0,5	2,63	1,66
7	2,65	1,56	0,6	2,56	1,68
8	3,10	1,63	0,7	2,18	1,64
9	3,45	1,61	0,8	1,67	1,65
10	3,80	1,61	0,9	0,91	1,59

лагать, что механизм реакции в электроразрядах не должен существенно отличаться от механизма этой реакции под электронным ударом ли не касаться дополнительного эффекта, связанного с высокой температурой газа в некоторых дах разряда).

Расчет для константы скорости обратной реакции, аналогичный приведенному в табл. 1, указывает на то, что реакция разложения NO_2 также следует второму порядку. Стационарная концентрация NO_2 в высокочастотном разряде и при облучении быстрыми электронами в смеси 20% O_2 + 80% N_2 при температуре 0—30° составляет 5,5—%, т. е. значительно выше равновесного значения термической реакции. Примерная оценка показывает, что эффективная константа скорости разложения NO_2 примерно 50 раз больше константы скорости ее образования.

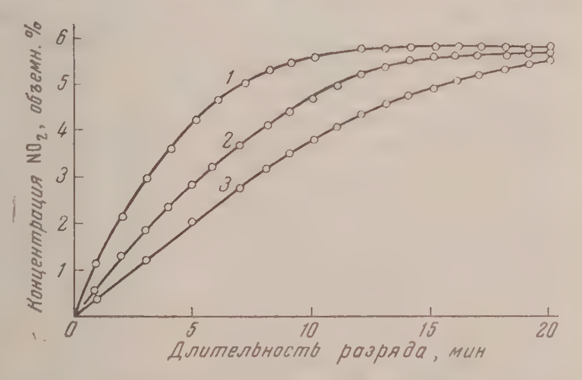


Рис. 1. Зависимость выхода двуокиси азота от длительности разряда. Смесь состава 20% O_2 + 80% N_2 при давлении 1 *атм*; сила тока: *1*—33,5, *2*—22 и *3*— 10,5 mA

Зависимость выхода NO_2 от силы разрядного тока была исследована при давлениях до 1 *мм* рт. ст. и 1 *атм* в высокочастотном и других разрядах. В изученном интервале (при мощности до 15 *вт* в условиях, когда обратной реакцией можно пренебречь) скорость реакции прямо пропорциональна силе тока. Пропорциональность скорости реакции интенсивности облучения была нами установлена также при облучении электронами и рентгеновскими лучами.

Измерения с раздельной активацией в разряде азота и кислорода были выполнены при атмосферном давлении. Было установлено, что при пропускании через разряд только азота реакция может быть осуществлена с тем же выходом, как при пропускании через разряд смеси обоих газов. Продолжительность жизни активного состояния азота оценена равной $\sim 10^{-4}$ сек. Эта величина характеризует такие процессы, как рекомбинация атомов и нейтрализация ионов. Продолжительность жизни большин-

ства возбужденных (не метастабильных) состояний молекулы азота ч чительно меньше ($10^{-7} \div 10^{-8}$ сек.). При пропускании через разряд т ко кислорода образуется в основном N_2O (в 5—8 раз меньшем количес чем NO_2 при пропускании см газов).



Рис. 2. Зависимость выхода двуокиси азота от состава смеси. Давление 1 *атм*; сила тока 10,5 mA. Длительность разряда: *1* — 7,5, *2* — 5 и *3* — 2,5 мин.

Были проведены измерени статической системе в высокоч тотном разряде при атмосфер давлении, в которых произв лось снятие заряженных частиц зонд. Было найдено, что в слу когда на зонд собираются поло тельные ионы, выход NO_2 уме шается (по сравнению с реакц без снятия ионов). В случае, ко на зонд собираются электроны отрицательные ионы, в результ чего уменьшается нейтрализа положительных ионов в объе выход NO_2 увеличивается. На р 3 приведены результаты этих о тов.

Уменьшение выхода NO_2 при снятии 1 положительного иона состав ет 0,45 *мол*, а при снятии одного отрицательного заряда выход увеличива ся на 0,2 *мол*. Первая из величин соответствует выходу приблизитель 1,3 *мол* NO_2 на 100 eV. В то же время выход реакции на поглощенную энергию разряда составлял 1,7 молекул на 100 eV. Соответствие этих величин показывает, что образование NO_2 идет в основном за счет положительных ионов. Отметим, что эти цифры близки к выходу 1,3—2 *мол* на 100 eV при действии быстрых электронов.

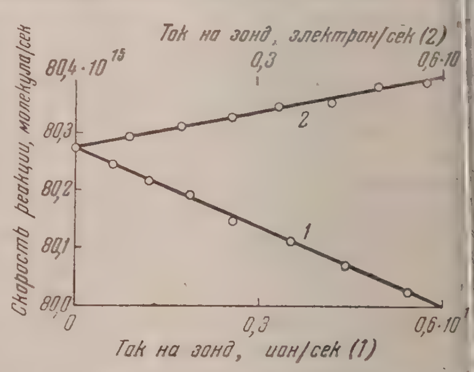


Рис. 3. Зависимость скорости реакции от т ка заряженных частиц на зонд. Смесь с става 10% O_2+90% N_2 при давлении 1 *ат* Длительность разряда 10 мин.

Зависимость выхода NO_2 от частоты электрического разряда исследовалась при давлениях до 1 *мм* рт. ст. и 1 *атм*. Было установлено, что с ростом частоты (в интервале 0—500 *кгц*) выход реакции растет и достигает максимального выхода, характеризующего радиационную реакцию окис ления азота. Выход радиационной реакции, полученный при облучени электронами, равен 6 *мол* NO_2 на 100 eV поглощенной энергии при низ ких давлениях (до 1 *мм* рт. ст.) и 2 *мол*. на 100 eV при атмосферном давле нии при температуре 20—40° [7]. Максимальная величина выхода в 6 *мо* NO_2 на 100 eV может быть получена также при давлениях 20—150 *ат* [1; 8].

На большую эффективность высокочастотного разряда в некоторы условиях по сравнению с разрядом низкой частоты было указано Н. И Кобозевым, С. С. Васильевым и Е. Н. Ереминым [9], а также Т. В. Заболоцким [6] и другими авторами. Этот же эффект проявляется в так называемом перекрестном разряде [10].

Эффект частоты, как нам кажется, связан с ролью процессов ионизации и рекомбинации противоположно заряженных ионов в реакции радиационного окисления азота. Тепловой эффект одного из таких процессов:

$N_2^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + NO$ составляет 5,4 eV. По-видимому, дополнительный ...ток кинетической энергии реагирующих частиц не может способ...вать протеканию этого процесса. Так, нами было установлено, что уско...е ионов азота до 10—20 V резко снижает скорость реакции окисления ...электронным ударом *. На это указывают также данные Поттера [11], ...рый не обнаружил реакции между ионами N_2^+ и молекулами O_2 в ...-спектрометре при энергии ионов выше 9 *эв*.

...В результате соударений с молекулами газа средняя кинетическая ...ргия ионов с ростом частоты при прочих равных условиях умень...ается, что облегчает непосредственное участие в реакции ионов азо...В то же время с ростом частоты электрического поля затрудняются ...ие процессы дезактивации, как рекомбинация ионов и обмен заря...

Следует отметить, что повышение частоты заряда не влияет заметным ...азом на обратную реакцию разложения окислов азота. Это связано с ..., что в реакциях распада N_2O, NO и NO_2 основную роль играют про...ссы возбуждения молекул [12].

Были также произведены измерения, в которых исследовалось действие ...полнительного электрического поля на реакцию окисления азота в вы...сокочастотном разряде. Было установлено, что собирание, задержка или ...тягивание ионов из струи газа, прошедшей через разряд, несколько ...еньшает выход реакции. Лишь в случае, когда ионы проскакивают элект...ическое поле, не нейтрализуясь, при больших скоростях пропускания, ...ход реакции остается прежним. Для подвижности ионов азота в этих ...ытах оценка дает 1,45 *см²/Vсек* (с точностью в 20%).

Примерно тот же количественный эффект дает замена электрического ...ля пучком металлической проволоки (вольфрам, молибден, медь). ...нные, полученные нами, не подтверждают наблюдений Варни [13], ...торый не обнаружил никакой дезактивации активированного в разряде ...зота в электрическом поле или на металлических сетках.

Следует подчеркнуть, что никаким подбором электрических полей или ...зактивирующих поверхностей не удалось снизить выход реакции более ...м на 20—30% даже в том случае, когда в разряде активировался только ...от. Это, по-видимому, связано со значительной диссоциацией ионов N_2^+ ...о мере выхода их из разрядной зоны, в то время как нейтрализация ато...арных ионов уже не может оказать влияния на реакцию. На это указы...ают также наблюдения Джексона и Шиффа [14], обнаруживших в масс...ектре азота, пропущенного через разряд, резкое увеличение концентра...ии атомов азота (масса 14, потенциал появления 14,72 V). В этих же усло...виях возбужденных молекул азота обнаружено не было.

Таким образом, основными процессами при окислении азота в элект...ических разрядах, как и при электронном ударе, а также при действии ...ругих видов ионизирующей радиации, являются реакции атомов и ионов ...зота. В принципе некоторую роль в процессе окисления азота могут иг...ать и возбужденные частицы, особенно метастабильные состояния воз...ужденной молекулы азота, продолжительность жизни которых намного ...ольше, чем $10^{-8} \div 10^{-7}$ сек. Так, по недавним измерениям Лихтена [15], ...родолжительность жизни метастабильного состояния молекулы азота ...$^3\Sigma_u^+$ (образование при энергии электронов 7 eV) составляет $\sim 10^{-2}$ сек., ... метастабильного состояния $a^1\Pi_g$ (образование при 8,6 eV) примерно ...$1{,}7 \cdot 10^{-4}$ сек.

Однако эти состояния молекулы азота, по-видимому, нереакционно-способны. Так, нами была исследована реакция окисления азота под дей-

---

* Энергия активации реакции иона азота N_2^+ с молекулой кислорода равна лишь ...0,32 eV. В интервале энергии ионов 1—30 eV зависимость скорости реакции от энергии ионов имеет вид: $v = aE^{-0,4}$, где E — энергия ионов, a — постоянная.

ствием электронного удара при давлении 10^{-1} *мм* рт. ст. При этом давле время между столкновениями молекулы азота с молекулой кислор порядка $1,2 \cdot 10^{-6}$ сек. Следовательно, вероятность столкновения возб денной молекулы азота с молекулой кислорода в $8,5 \cdot 10^3$ (для состоя $A^3\Sigma^+_u$) и в $1,4 \cdot 10^2$ (для состояния $a^1\Pi_g$) больше вероятности самопр вольного высвечивания возбужденной молекулы азота. Таким обра: если бы эти метастабильные состояния молекулы азота были бы реакцио способны, то при энергии электронов 7—9 eV могло бы быть отмеч начало реакции окисления азота. Однако, как нами было установл реакция при давлении 0,1 *мм* рт. ст. начинает заметно протекать лишь энергии электронов, равной 16,2 eV, что соответствует потенциалу иони ции молекулы азота. Таким образом, реакция начинается с образова положительных ионов азота N_2^+, которые могут или непосредственно вс пать в реакцию [2] или, при рекомбинации с отрицательными моле лярными ионами кислорода, распадаться на атомы. Диссоциация моле лярного иона на атом и атомарный ион может произойти и без рекомби ции противоположно заряженных ионов. В дальнейшем атомы и атом ные ионы при взаимодействии с молекулярным кислородом также при дят к образованию окислов азота.

На слабую реакционную способность возбужденных молекул аз указывает также вид полученных нами зависимостей скорости реак окисления азота под действием электронного удара и γ-излучения от д ления газа в пределах от 10^{-7} *мм* рт. ст. до 1 *атм*. Во всех случаях были лучены плавные кривые, подчиняющиеся уравнению $v = bP^n$, где b постоянная, $n = 0,5 \div 2$; кривые не имели никаких резких подъемов, торые должны были бы быть, если бы возбужденные молекулы вступали реакцию, поскольку продолжительность жизни возбужденных состоян ограничена всегда имеющейся вероятностью спонтанного испускан кванта.

Все сказанное относительно слабой реакционной способности возб жденных молекул азота естественно не относится к другим возбужденн частицам. Так, образование возбужденных ионов и атомов в процессах ди социативной ионизации азота приводит к увеличению скорости реакц окисления азота. Как установил В. Н. Кондратьев [16], при энергии эле тронов около 32 eV диссоциация молекулы сопровождается образовани возбужденных атомов азота. По данным Фроста и Мак-Дауэлла [17], п электронном ударе образование возбужденных атомов происходит п 26,66 eV (состояние ^2D) и при 27,93 eV (состояние $^2P^0$). Все эти данн соответствуют наблюдавшемуся нами резкому увеличению эффективност реакции окисления азота после диссоциации ионов при энергии электр нов более 24 eV. Более точное значение критической энергии электроно при которой происходит диссоциативная ионизация с образованием нево бужденных продуктов: $N_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow N^+(^3P) + N(^4S^0)$, равно 24,3 eV [17, 18 По данным Гутбира [19], для реакции иона азота N_2^+ с молекулой водород эффективное сечение процесса обратно пропорционально относительно скорости сталкивающихся частиц, т. е. так же быстро убывает с увел чением энергии иона, как и для реакции молекулярного иона азота молекулой кислорода. Между реакциями молекулярного иона азота N_2^+ с молекулой кислорода и с молекулой водорода имеется очень много о щего [12].

Выражаю благодарность проф. С. Я. Пшежецкому за обсуждение ра боты и ценные советы.

Выводы

1. Кинетика реакции окисления азота в электрических разрядах, ка и при действии электронного удара, описывается уравнением второг порядка.

2. Первичными элементарными процессами, приводящими к окислению ота в электрических разрядах и при электронном ударе, являются иоизация и диссоциация молекулярного азота. Продолжительность жизни ивного состояния азота оценена равной $\sim 10^{-4}$ сек. Не установлено заного влияния на реакцию процессов ионизации кислорода.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
23. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Т. Дмитриев и С. Я. Пшежецкий, Тр. I Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, М., стр. 26, 1958.
2. М. Т. Дмитриев и С. Я. Пшежецкий, Действие ионизирующих излучений на органические и неорганические системы, Изд-во АН СССР, М., стр. 145, 1958.
3. М. Т. Дмитриев и С. Я. Пшежецкий, там же, стр. 171.
4. С. Я. Пшежецкий и М. Т. Дмитриев, ДАН СССР, **103**, 647, 1955.
5. М. Т. Дмитриев и С. Я. Пшежецкий, Тезисы докладов I Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, М., стр. 5, 1957.
6. Т. В. Заболоцкий, Хим. наука и пром., **1**, № 6, 680, 1956.
7. С. Я. Пшежецкий и М. Т. Дмитриев, Атомная энергия, **3**, 350, 1957.
8. P. Harteck, S. Dondes, Nucleonics, **14**, № 7, 22, 1956.
9. Н. И. Кобозев, С. С. Васильев, Е. Н. Еремин, Ж. физ. химии, **10**, 543, 1937.
10. W. I. Cotton, Electrochem. Soc., 91—34—A—H, 1947.
11. R. F. Potter, J. Chem. Phys., **22**, 974, 1954.
12. С. Я. Пшежецкий и М. Т. Дмитриев, Успехи химии, **26**, 725, 1957.
13. R. N. Varney, J. Chem. Phys., **23**, 866, 1955.
14. D. S. Jackson, H. I. Schiff, J. Chem. Phys., **23**, 2333, 1955.
15. W. Lichten, J. Chem. Phys., **26**, № 2, 306, 1957.
16. V. Kondratjew, Ztschr. Phys., **38**, 346, 1926.
17. D. C. Frost, C. A. McDowell, Proc. Roy. Soc., **236A**, 278, 1956.
18. H. D. Hagstrum, Rev. Mod. Phys., **23**, 185, 1951.
19. H. Gutbier, Z. Naturforsch., **12A**, 499, 1957.

THE RADIATION OXIDATION OF NITROGEN

III. SOME QUESTIONS CONCERNING THE MECHANISM OF THE REACTION AND A COMPARISON WITH ELECTRICAL DISCHARGE DATA

M. T. Dmitriev

Summary

Measurements in the electrical discharge and under electronic impact have been carried out with the purpose of obtaining new data on the mechanism of the radiation oxidation of nitrogen. It has been found that the kinetics of the radiation oxidation of nitrogen are described by a second order equation. The primary elementary acts leading to the oxidation of nitrogen are the ionization of the latter and the subsequent dissociation of the molecular ion. No significant effect of oxygen ionization on the reaction has been observed.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ БОР—УГЛЕРОД

Г. В. Самсонов

Впервые соединение бора с углеродом было получено Муассаном сплавлением в д
говой электропечи шихты из борного ангидрида с сахарным коксом [1].

В дальнейшем карбиды бора, которым приписывались составы BC, B_2C_2, B_3(B_4C, B_6C, получались в работах Мюльгаузера [2], Подсцуса [3] и других, однако в эти исследования не могли дать сколько-нибудь достоверных сведений о реальном ф. зовом составе карбидов, так как основывались на резул татах валового химического анализа.

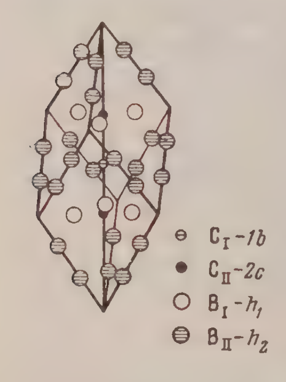


Рис. 1. Структура карбида бора (по Жданову и Севастьянову)

Первая попытка исследования фазового состава спл вов в системе бор — углерод принадлежит Риджвею [4 Им было проведено визуальное сравнение дебаеграмм бо ра, полученного магниетермическим восстановлением бор ного ангидрида и сравнительно чистого графита с де баеграммами образцов карбида бора различных соста вов. Результаты этого сравнения показали, что три об разца содержат только карбид бора B_4C, один образец кроме карбида бора, содержит следы графита и, нако нец, один образец обнаружил еще бо́льшее содержани графита. На основании этих данных Риджвеем была по строена пробная фазовая диаграмма системы бор—углерод

Исследование диаграммы системы бор — углерод бы ло проведено И. Г. Шафраном, Б. Ф. Ормонтом и А. И. Золоторевским [5], которые подтвердили наличи в системе карбида с формулой B_4C ($B_{12}C_3$)

Г. А. Меерсон и Г. В. Самсонов [6] исследовали диа грамму системы бор—углерод в пределах от 10 до 50 вес. % С методами визуального термоанализа, а также металло графическим и рентгеновским методами. Этим исследо ванием было показано, что бор образует с углеродом хи мическое соединение B_4C, плавящееся с разложением и образующееся при 2250° п перитектической реакции: B + ж. фаза, богатая углеродом ⇄ B_4C. Карбид образуе эвтектику с углеродом, содержащую 30,2% С и плавящуюся при 2150°. При иссле довании обнаружена способность карбида бора растворять углерод и сделано пред положение, что это соединение является фазой переменного состава.

Обнаружение перитектического распада B_4C при плавлении позволило объяснить механизм образования крупных монокристаллов карбида бора в печах сопротивле ния [7], а также проанализировать неудовлетворительные результаты производства карбида бора плавкой в дуговых печах [8].

Г. С. Жданов и Н. Г. Севастьянов [9], а также Клэрк и Хэрд [10] исследовали структуру карбида бора B_4C, установив, что он имеет ромбоэдрическую кристал лическую решетку с периодами $a = 5{,}60$ и $c = 12{,}1$ Å.

Г. С. Жданов, Н. Н. Журавлев и Л. С. Зевин [11] высказали предположение, что для веществ с ковалентными связями возможно образование твердых растворов заме щения при условии сохранения направленности связей. В частности, для карбида бора возможно замещение части атомов углерода в положениях «*1b*» (рис. 1) атомами бора, которые, обладая *sp*-электронами, могут образовывать линейную валентную конфи гурацию подобно атомам углерода. Детальное исследование этого вопроса [12] пока зало, что такое замещение углерода в $B_{12}C_3$ (= B_4C) с образованием $B_{13}C_2$ (= $B_{6,5}C$) действительно имеет место. При этом удалось уточнить периоды решетки B_4C ($a = 4{,}498 \pm 0{,}002$ Å, $c = 12{,}12 \pm 0{,}02$ Å), а также установить структуру и некоторые фи зико-химические свойства карбида $B_{13}C_2$. Этот карбид образуется диффузионным пу тем — замещением атомов углерода в $B_{12}C_3$ атомами бора, склонен к распаду на бор и B_4C:

$$3B_{13}C_2 = 2B_{12}C_3 + 15B,$$

а также более тверд и устойчив по отношению к действию химических реагентов, чем B_4C.

Последнее показано, в частности, работой Давиля и Флюсхе [13], наблюдавшими ичное поведение разных кристаллитов на шлифах карбида бора по отношению равителям, например к расплавленной калийной селитре, появление «рифле- » на одних кристаллах и сохранение гладкой поверхности шлифа на других. В ра- [14] Давиль вновь отмечает, что при отжиге горячепрессованного карбида бора бласти 2000° происходит его превращение в другую кристаллическую модифика- о, а при нагреве при 2000° выпадают включения в форме вытянутых зерен, похо- к на обычные выделения графита.

Глазер, Москович и Пост [15] провели рентгенографическое исследование, а также учение удельных весов и электросопротивления сплавов в системе B — C в преде- от 4 до 60 ат.% C. Ими показано, что период решетки и удельный вес сплавов не- прывно увеличиваются, а электросопротивление снижается в пределах от 4 до ат.% C, что позволило им сделать вывод о наличии широкой области гомогенности динения B_4C.

Аллен [16] исследовал периоды решетки и удельные веса сплавов, описываемых овными формулами B_4C, $B_{5,66}$, C и B_7C, установив возможность образования твер- х растворов вычитания и замещения на основе карбида бора.

В связи с разноречивостью данных о свойствах сплавов бора с углеро- м нами совместно с Н. Н. Журавлевым и И. Г. Амнуэль была проведена льнейшая работа [17] по исследованию системы, для чего горячим прес- ванием смесей порошков 99,5%-ного бора и 99,8 %-ной сажи готовились бразцы, содержащие от 5,11 до 72,5% C, и измерялись их удельные веса, икротвердость и электросопротивление в сочетании с рентгенографиче- ким исследованием. По результатам рентгеноанализа следует (рис. 2), о уже сплав, содержащий 5,11 вес. % C, имеет решетку, отличную от ешетки бора. Структура основной фазы этого сплава может быть описана ак структура карбида бора ($B_{12}C_3$ или $B_{13}C_2$).

В образце, содержащем 5,11% C, наряду с линиями решетки карбида ора, обнаруживаются линии бора, что в совокупности с результатами еталлографического исследования позволяет предположить наличие, роме карбида бора, также твердого раствора углерода в боре. До 22,83 ес. % C сплавы содержат только линии B_4C. При содержании 24,07 вес. % C рентгенографическая картина меняется, однако характерный дублет арбида бора не исчезает.

Дальнейшее увеличение содержания углерода вызывает резкое изме- ение структуры сплавов; наряду с линиями свободного графита появ- яется большое число новых линий, наиболее отчетливо видных на рент- енограмме сплава, содержащего 72,5% C.

Из полученных в работе данных следует, что удельный вес сплавов возрастает до содержания углерода 20%, после чего начинает снижаться, что хорошо совпадает с данными Глазера [15].

Микротвердость сплавов, измеренная на приборе ПМТ-3 с нагрузкой в 40 *г*, также возрастает в зависимости от содержания углерода с 5,11 до 17,47%, после чего резко понижается. Микротвердость основной фазы в сплаве, содержащем 42,50% C, приблизительно равна микротвердости карбида бора, содержащего 17,47% C.

Характер изменения электросопротивления с увеличением содержа- ния углерода в сплавах позволяет предположить следующую картину. Электросопротивление бора составляет $7,75 \cdot 10^5 \Omega$ *см* [18], что объясняет- ся, по-видимому, полной компенсацией связей атомов в кристалле бора. При добавлении к бору небольших количеств углерода происходит пере- стройка решетки бора в решетку карбида бора, однако не все вакантные места углеродных атомов по оси —C—C—C— заполнены, т. е. происходит декомпенсация связей и появление проводимости.

При дальнейшем увеличении содержания углерода в сплавах с бором происходит заполнение вакантных мест линий —C—C—C и установление ковалентных связей, присущих решетке карбида бора, что влечет снижение электропроводности. Наименьшее ее значение соответствует завершению процесса установления направленных связей в решетке B_4C.

Обобщая полученные в работе данные, можно сделать следующие пред- варительные выводы.

При добавлении углерода к бору в количестве порядка 2—3% образу ся эвтектика бора или твердого раствора в нем углерода с карбидом бс $B_{13}C_2$, имеющим, как показывают результаты измерения микротвер; сти, удельного веса и электросопротивления, дефектную решетку, т. вакантные места на линии —С—В—С— карбида $B_{13}C_2$.

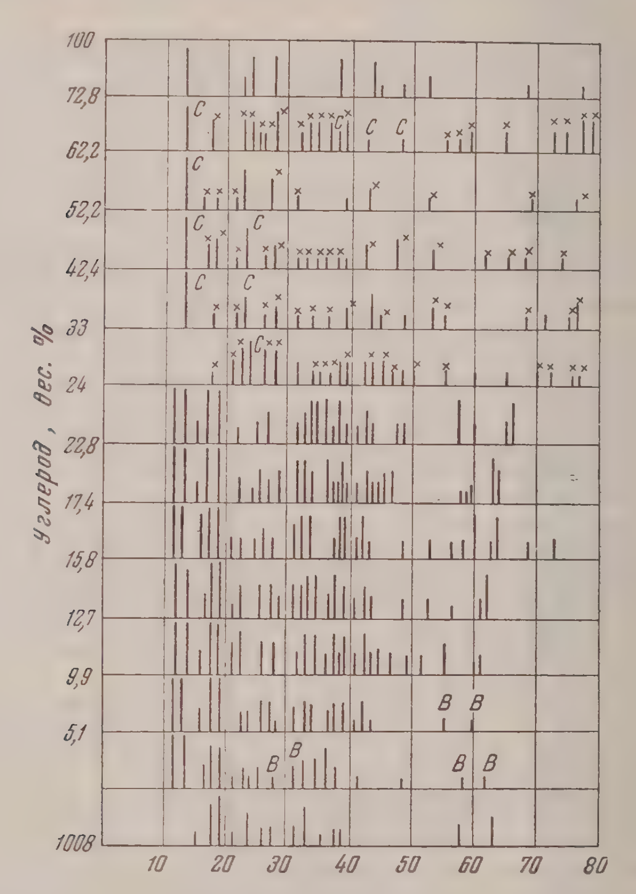


Рис. 2. Штрих-диаграмма сплавов В — С: *С* — линии углерода, *В* — линии бора, × — линии новой фазы C_nB_m. Остальные линии принадлежат структуре карбида бора B_4C (по Самсонову, Журавлеву и Амнуэль)

При дальнейшем увеличении содержания углерода происходит посте пенное заполнение этих вакантных мест вплоть до содержания бора, соот ветствующего карбиду $B_{13}C_2$.

Карбид бора $B_{13}C_2$ способен образовывать твердые растворы замеще ния с углеродом, переходя при этом в карбид $B_{12}C_3$ (т. е. вместо линии —С—В—С— появляется линия —С—С—С—). Последний образуе эвтектику с карбидом B_nC_m, более богатым углеродом, чем B_4C, и имеющим предположительно формулу BC_2.

Этот богатоуглеродистый карбид, по-видимому, является продуктом перитектической реакции $B_nC_m \rightleftarrows B_4C + C$, идущей с выделением угле рода.

На основе этих результатов была построена гипотетическая диаграмма системы бор — углерод в пределах от 60—70 вес. % С, удовлетворительно согласующаяся с данными ранее проведенных работ (рис. 3).

В работе В. А. Эпельбаума, М. А. Гуревича и Б. Ф. Ормонта [19] указывается на обнаружение ими кубической объемноцентрированной фазы (называемой ими β-фазой системы бор — углерод), которая, якобы, сосуществует с фазами $B_{12}C_3$ — $B_{13}C_2$ на всем протяжении исследованной ими области составов от 65 до 90 вес. % B. Такая «фаза» была обнаружена Н. Н. Журавлевым и нами в 1952—1953 гг., однако она оказалась тройным химическим соединением бора, углерода и кислорода типа силоксиков в системе Si — C — O и не имеет никакого отношения к бинарной системе бор — углерод. Трудно сказать, что ввело этих исследователей в заблуждение, но обнаружение ими этой фазы «в промышленных образцах карбида бора производства Ташкентского карборундового завода» только подчеркивает загрязненность соответствующих препаратов кислородом.

Интересно отметить, что такую же фазу, по-видимому, наблюдал Подсус [3], описывая «октаэдрические» кристаллы карбида бора еще в 1933 г.

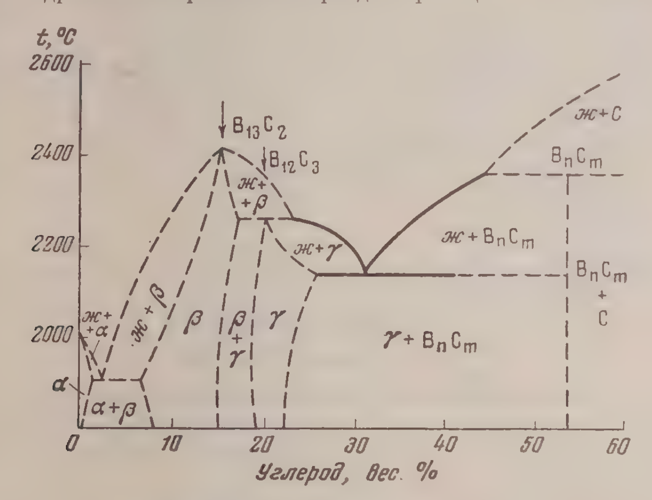


Рис. 3. Диаграмма системы бор — углерод (по Самсонову, Журавлеву и Амнуэль)

В работе Н. Н. Журавлева подвергнуты рентгенографическому исследованию полученные нами образцы бора с углеродом, содержащие большие количества связанного углерода и имеющие в спеченном состоянии высокую плотность (2,57—2,80 *г/см*³, по сравнению с плотностью B_4C 2,52 *г/см*³). Им подтверждено наличие в системе бор — углерод богатоуглеродистого карбида бора, названного Н. Н. Журавлевым γ-фазой (по работе [17] фаза B_nC_m) с плотностью 3,62 ± 0,05 *г/см*³. Содержание углерода в образцах с наибольшим количеством γ-фазы составляет по этим данным 68—69 вес. %, вместо предполагавшихся 53—54% в работе [17].

Н. Н. Журавлев полагает, что переход от дефектной решетки, имеющей предельный состав $B_{13}C_2$, к фазе, имеющей предельный состав $B_{12}C_3$, непрерывен, т. е. что имеет место карбидная фаза с широкой областью гомогенности от 5 до 24 вес. % C. На основании данных предыдущих работ и своих наблюдений Н. Н. Журавлев предложил вид диаграммы системы бор — углерод; эта диаграмма рациональна в смысле более точного установления состава фазы богатоуглеродистого карбида B_nC_m, однако игнорирует экспериментально установленный и многократно подтвержденный факт перитектического распада B_4C при плавлении.

Кроме того, вызывает сомнение непрерывность перехода от фазы $B_{13}C_2$ к фазе $B_{12}C_3$, так как физические процессы при образовании этих двух фаз неодинаковы — фаза $B_{13}C_2$ образуется замещением вакантных мест (дырок) атомами углерода, а фаза $B_{12}C_3$ — замещением атомов бора атомами углерода.

В связи с данными исследования Н. Н. Журавлева, а также для унификации обозначений фаз в системе бор — углерод нами предлагается сле-

дующая диаграмма системы, показанная на рис. 4. На этой диаграм
α-фаза — твердый раствор углерода в боре; β-фаза — ромбоэдрическая ф
предельного состава $B_{13}C_2$ (с областью гомогенности от 5 до 16 вес. %
β′-фаза — ромбоэдрическая фаза предельного состава $B_{12}C_3$ (с област

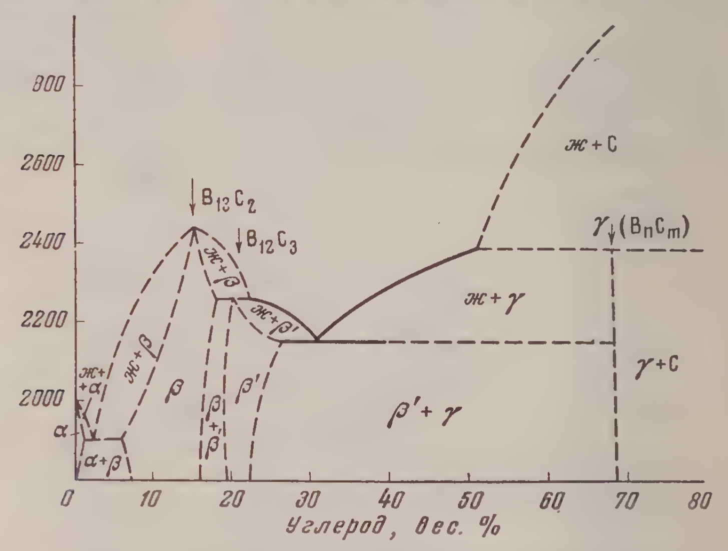


Рис. 4. Предлагаемая диаграмма системы бор—углерод

гомогенности от 18 до 23—24 вес. % С); γ-фаза— богатоуглеродистый ка бид с содержанием 68—69 вес. % С.

Кажется правильным полагать такой «компромиссный» вид диаграмм исходным для дальнейшего развития и уточнений.

Выводы

На основе сопоставления данных о свойствах сплавов бора с углеродо предложен вид диаграммы системы бор — углерод в пределах содержани углерода от 0 до 80 вес. %.

Углерод растворяется в боре с образованием α-твердого раствора, э тектика которого с соединением $B_{13}C_2$ (β-фазой) плавится при ~1900 Кроме конгруэнтного соединения $B_{13}C_2$ в системе существуют также и конгруэнтно плавящиеся соединения $B_{12}C_3$ (β′-фаза) и B_nC_m (γ-фаза, с держащая 68—69% С). Два этих соединения образуют эвтектику при с держании 30—31% С.

Обсуждено соотношение между β и β′-фазами, из которых β-фаза обр зуется замещением вакантных мест решетки атомами углерода, а β′-фаза - замещением атомами углерода атомов бора.

Академия наук УССР
Институт
металлокерамики и спецсплавов
Киев

Поступила
23. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Moissan, C. R., 118, 556, 1899.
2. Mühlhauser, Z. anorg. Chem., 5, 92, 1852.
3. E. Podszus, Z. anorg. Chem., 211, 41, 1933.
4. R. Ridgway, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 56, 117, 1934.
5. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, Гостехиздат, М., 195 стр. 689.
6. Г. А. Меерсон, Г. В. Самсонов, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОН АН СССР, 22, 92, 1953.

7. И. Л. Загянский, Г. В. Самсонов, Н. В. Попова, АН СССР, 74, 723, 1950.
8. Г. А. Меерсон, Г. В. Самсонов, О путях усовершенствования технологии производства карбида бора, Тезисы Постоянного межинститутского коллоквиума по твердым фазам переменного состава, вып. 5, Москва, 1956.
9. Г. С. Жданов, Н. Г. Севастьянов, Ж. физ. химии, 52, 326, 1943; ДАН СССР, **32**, 432, 1941.
10. H. Clark, J. Hoard, J. Amer. Chem. Soc., 65, 2115, 1943.
11. Г. С. Жданов, Н. Н. Журавлев, Л. С. Зевин, ДАН СССР, **92**, 767, 1955.
12. Г. С. Жданов, Г. А. Меерсон, Н. Н. Журавлев и Г. В. Самсонов, Ж. физ. химии, **28**, 1076, 1954.
13. W. Dawihl, R. Elüshöh, Z. Metallkunde, **29**, 135, 1937.
14. W. Dawihl, Z. Metallkunde, **43**, 138, 1952.
15. F. Glaser, D. Moskowitz, B. Post, J. Appl. Phys., **24**, 731, 1953.
16. R. Allen, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3582, 1953.
17. Г. В. Самсонов, Н. Н. Журавлев, И. Г. Амнуэль, Физика металлов и металловедение, **3**, 309, 1956.
18. М. А. Филянд, Е. И. Семенова, Свойства редких элементов, Металлургиздат, 1954.
19. В. А. Эпельбаум, М. А. Гуревич, Б. Ф. Ормонт, Ж. неорг. химии, **1**, 2149, 1956.

HE PRESENT STATE OF INVESTIGATION OF THE BORON—CARBON DIAGRAM

G. V. Samsonov

Summary

Based on a comparison of the data on the properties of alloys of the system boron—rbon a tentative diagram has been plotted for the system within the concentration mits 0—80% carbon.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 №

ВЛИЯНИЕ ОЗОНА НА ВОСПЛАМЕНЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

I. ВОСПЛАМЕНЕНИЕ БУТАНА С КИСЛОРОДОМ

С. А. Каменецкая, С. Я. Пшежецкий и Н. А. Славинска

Согласно Н. Н. Семенову, воспламенение смесей углеводородов с ки лородом представляет собой тепловой взрыв, который возникает в резул тате нарушения стационарности теплового процесса, вызванного ускор нием окислительной цепной реакции.

Теория теплового взрыва связывает критические условия воспламен ния с кинетикой предвзрывной реакции. Для случая воспламенения угл водородов эта связь была экспериментально исследована для воспламе нения этана Н. М. Чирковым и С. Г. Энтелисом [1], которые установил соответствие между кинетикой медленной окислительной реакции и усл виями воспламенения этано-кислородных смесей.

Из теории теплового воспламенения, таким образом, следует, что в щества, ускоряющие медленную реакцию окисления углеводородо («активаторы» или гомогенные катализаторы), должны также изменят условия воспламенения. Эти изменения должны заключаться в уменьше нии периода индукции и снижении нижнего предела воспламенения. Дей ствие таких активаторов, по-видимому, главным образом заключается облегчении образования начальных активных центров цепной реакции Поэтому оно, очевидно, должно различным образом проявляться в зави симости от химических свойств углеводорода.

Исследование действия небольших количеств активирующих медлен ную реакцию веществ на воспламенение горючих смесей дает возмож ность проследить роль первичного химического взаимодействия и обра зования начальных активных центров реакции в процессе воспламене ния.

Мы исследовали влияние озона на критические условия воспламенения смесей некоторых углеводородов с кислородом. В качестве объектов исследования были выбраны бутан, бутилен и циклогексан, для которых можно было предполагать существенные различия в первичном взаимодействии с озоном.

Применение озона как активатора в процессах медленного окисления исследовалось в ряде работ.

Как было найдено А. Б. Налбандяном с сотр. [2], при окислении метана действие озона проявляется в условиях, когда в результате диссоциации образуется атомарный кислород, что наблюдается при температурах выше 100°. Однако, как показали Низ и Шуберт [3], уже при 30° имеет место непосредственное взаимодействие озона с углеводородами. Энергия активации взаимодействия озона с бутаном, согласно данным работы [3], составляет 11 *к/моль*.

Взаимодействие озона с парафиновыми углеводородами происходит путем отрыва атома водорода с образованием радикала. Взаимодействие с бутиленом должно идти главным образом путем присоединения озона по месту двойной связи.

Таким образом, различия в первичном взаимодействии озона с этими углеводородами должны привести к различиям и во влиянии озона на критические условия воспламенения этих углеводородов. В этой статье изла-

ются данные, относящиеся к воспламенению бутана. В следующих сообщениях будут изложены данные, относящиеся к воспламенению бутилена циклогексана.

Методика эксперимента

Бутан после очистки от непредельных углеводородов разгонялся на колонке Подбьняка; в бутане содержались 0,2% этана и 0,1% пропана. Озон получался в тихом разряде из электролитического кислорода. Исследование проводилось в установке, изображенной на рис. 1.

Смесь газов нужного состава готовилась в сосуде *6*. Дозировка состава смеси и измерение давления осуществлялись с помощью ртутного манометра *3* и стеклянного ложкового манометра *7*, работающего как нуль-инструмент. Из сосуда *6* смесь газов перепускалась в кварцевый реакционный сосуд (диаметр — 2,8, длина — 7,8 *см*). Реакционный сосуд был помещен в кварцевую печь с электрическим обогревом. Температура в сосуде измерялась хромель-копелевой термопарой, помещенной в тонкий кварцевый чехол. Перепускной коэффициент определялся для каждой температуры. Калибровка проводилась кислородом. При больших концентрациях озона бутан и смесь O_2 — O_3 вводились в реакционый сосуд раздельно. Краны были смазаны фторированной смазкой, которая не взаимодействует с озоном. До проведения опытов для стабилизации реакционного сосуда в нем проводилось многократное воспламенение озона. Для проверки воспроизводимости результатов после опытов с добавками озона вновь проводились опыты по воспламенению бутана с кислородом. Воспроизводимость результатов была удовлетворительная.

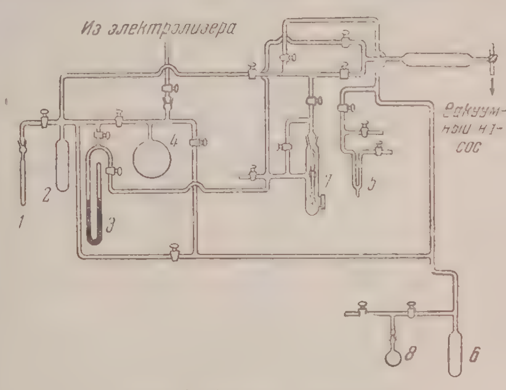


Рис. 1. Схема установки

Экспериментальные данные

Нижний предел воспламенения смеси бутан-кислород

Поскольку задачей работы являлось изучение влияния озона на воспламенение бутана, мы ограничились одним составом смеси бутан — кислород, содержащей 80% от стехиометрического количества кислорода. Результаты приведены в табл. 1 и на рис. 2 (кривая *1*). Точность определения нижнего предела составляла 2—3 *мм* рт. ст.

Согласно Н. Н. Семенову [4], для автокаталитических реакций имеет место следующая приближенная зависимость:

$$\tau p^n e^{-E/RT} \approx \text{const}, \qquad (1)$$

где p — давление, T — температура, τ — период индукции воспламенения, n — постоянная, E — энергия активации.

Расчет экспериментальных данных по уравнению (1) дает $n = 2 - 2{,}5$; $E = 44$ *ккал*.

Таблица 1

Воспламенение бутана с кислородом

Давление, *мм* рт. ст.	Период индукции, сек.	Температура, °K	Константа·10⁷	Давление, *мм* рт. ст.	Период индукции, сек.	Температура, °K	Константа·10⁷
216	11,7	780	3,06	150	6,0	813	2,53
208	13,0	771	2,51	150	4,5	833	3,46
180	4,1	820	2,39	136	8,3	821	3,78
164	4,4	822	2,86	135	7,5	826	3,55
162	8,1	809	3,22	125	6,4	831	3,18

В последнем столбце табл. 1 приведены величины константы ура[...]ния (1), вычисленные со значениями $E = 44$ *ккал* и $n = 2$. Как показыв[...] расчет, уравнение (1) хорошо выполняется. Результаты расчета дан[...]

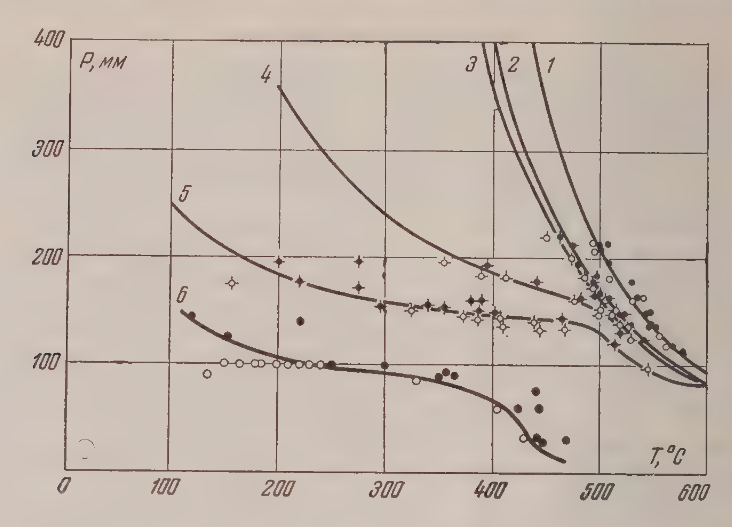


Рис. 2. Зависимость нижнего предела воспламенения бутано-кислородной смеси от температуры. Смесь содержит O_3 в количестве: *1* — 0%; *2* — 0,83%, *3* — 2,5%; *4* — 7,4%; *5* — 10,7%; *6* — 16,6%. По оси ординат отложено суммарное давление смеси в *мм* рт. ст., по оси абсцисс — температура в °C

по приближенному уравнению теории теплового воспламенения

$$\lg \frac{p}{T} = \frac{A}{T} + B$$ (

приведены на рис. 3 (прямая *1*).

Как видно на рис. 3 (прямая *1*), уравнение (2) хорошо выполняетс[...] Значение коэффицента A вычислялось из угла наклона прямой: A =[...] 2705; $B = -4{,}07$. Приведенная на рис. 2 кривая *1* рассчитана п[...] уравнению (2) с этими значениям[...] коэффициентов A и B.

С учетом частичного выгорани[...]

$$A = \frac{E}{(n+1)R} \lg e.$$

Если принять, согласно преды[...]дущему расчету, $n = 2$, то $E =$[...] $= 37{,}4$ *ккал*; при $n = 2{,}5$ $E =$[...] $= 44$ *ккал*. Последняя величин[...] совпадает с результатом расчет[...] по уравнению (1).

В табл. 2 полученные нами ве[...]личины A и n для бутана сопостав[...]лены со значениями этих величин[...] для воспламенения других угле[...]водородов парафинового ряда.

Таблица 2

Углеводород	A	n	Ссылка на литературу
Метан	8000 7000	1,8	[5] [6]
Этан	4990 4022 4600	2,3	[6] [7] [8]
Пропан	3800		[6]
Бутан	2705	2÷2,5	Наши данные
Пентан	2200	2÷3	[6]

Из табл. 2 видно, что полученные данные соответствуют закономерности изменения A и n с увеличением длины цепочки углеводорода.

Влияние озона на нижний предел и период индукции воспламенения смеси бутан — кислород

Исследование влияния озона на воспламенение бутана в кислороде производилось путем частичной замены кислорода озоном в смеси с таким расчетом, чтобы общее количество атомов кислорода оставалось постоянным.

На рис. 2 приведены кривые *2* — *6*, соответствующие нижнему пределу воспламенения для различного содержания озона в газе. Как видно на рисунке, озон понижает давление на нижнем пределе. В табл. 3 и 4 приведены данные, характеризующие влияние 0,83 и 2,5% озона на период индукции воспламенения.

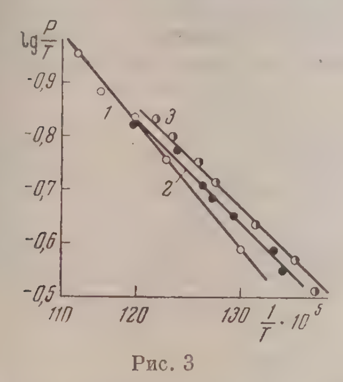


Рис. 3

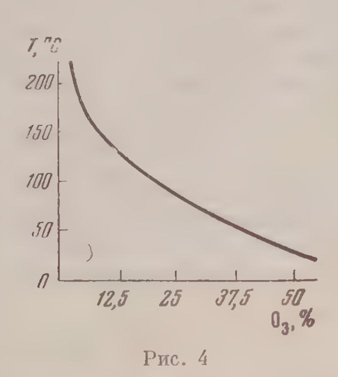


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\lg\frac{p}{T}$ от $\frac{1}{T}$. Бутано-кислородная смесь содержит O_3: *1* — 0%; *2* — 0,83%; *3* — 2,5%; *p* — критическое давление в *мм* рт. ст.; *T* — температура в °K

Рис. 4. Зависимость температуры воспламенения смеси бутан — кислород — озон от содержания озона в смеси. Давление смеси равно 100 *мм* рт. ст.

При 7,4% озона в смеси не наблюдалось задержки воспламенения и оно происходило сразу при впуске газовой смеси в сосуд.

На рис. 4 приведена кривая, характеризующая зависимость температуры воспламенения при постоянном давлении (100 *мм* рт. ст.) от количества озона.

Таблица 3

Воспламенение бутано-кислородных смесей, содержащих 0,83% озона

Давление, *мм* рт. ст.	Период индукции, сек.	Температура, °K	Константа $\times 10^4$
213	9,4	748	2,39
194	9,4	750	2,18
177	10,1	778	4,06
162	7,3	791	3,47
148	6,2	798	2,97
136	7,1	802	3,14
124	5,4	821	3,23

Таблица 4

Воспламенение бутано-кислородных смесей, содержащих 2,5% озона

Давление, *мм* рт. ст.	Период индукции, сек.	Температура, °K	Константа $\times 10^4$
219	8,4	737	4,40
200	5,6	753	3,92
167	7,6	775	6,22
167	8,5	774	6,80
151	6,7	791	5,40
138	4,7	799	4,60
126	4,5	808	4,72
115	4,1	821	4,94
105	4,7	823	5,02

Опытные данные для смесей, содержащих 0,83 и 2,5% озона, были рассчитаны по уравнению (2). На рис. 3 (прямые *2*, *3*) приведен результат расчета, откуда видно, что для этих смесей уравнение (2) выполняется.

Так как порядок реакции, очевидно, не изменяется с введением больших количеств озона, то, принимая $n = 2$, получаем по уравнен (2) для энергии активации смеси с 0,83% озона — 31,8 *ккал*, а для сме с 2,5% озона — 30,4 *ккал*.

Расчет по уравнению (1) дает $n = 2{,}3$ и $E = 32$ *ккал* для смеси с 0,83 озона и $n = 2$ и $E = 30$ *ккал* для смеси с 2,5% озона. Таким образом, р зультаты расчета по обоим уравнениям совпадают. В табл. 3 и 4 приведе значения постоянной, вычисленной по уравнению (1) с этими значения E и n. Расчет показывает, что озон понижает эффективную энергию акт вации.

Что касается смесей, содержащих 7,4% и больше озона, то ориентир вочный расчет по уравнению (2) показал, что для этих смесей получаютс слишком малые значения энергии активации. Однако к этим смесям пр ближенные уравнения теории теплового воспламенения, по-видимом не применимы, так как при малых значениях энергии активации не вы полняются условия применимости уравнения (2)*.

Обсуждение результатов

В смеси, состоящей из озона, кислорода и бутана, возможны следую щие процессы, в которых участвует озон:

$$1.\ O_3 + O_3 \rightarrow O_3 + O_2 + O;$$

$$2.\ O_3 + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O;$$

$$3.\ O_3 + C_4H_{10} \rightarrow C_4H_9O^{\cdot} + HO_2^{\cdot};$$

$$4.\ O_3 + C_4H_{10} \rightarrow C_4H_9OO^{\cdot} + OH^{\cdot};$$

$$5.\ O_3 + C_4H_{10} \rightarrow C_4H_9^{\cdot} + O_2 + OH.$$

Кроме того, как было показано А. М. Маркевичем [9, 10], в результа те распада озона на стенках, по-видимому, возможен выход атомов кис лорода в объем.

$$6.\ O_3 + \text{стенка} \rightarrow [O_2] + O.$$

Образующийся в реакциях 1, 2 и 6 атомарный кислород может всту пать в реакции:

$$7.\ O + C_4H_{10} \rightarrow C_4H_9^{\cdot} + OH;$$

$$8.\ O + O_3 \rightarrow 2O_2.$$

Сочетание реакций 1, 2, 6 и 8 приводит только к дополнительному выделению тепла.

Наиболее легкой реакцией инициирования цепи является реакция 7. Кроме того очевидно, что реакции инициирования 3, 4 и 5 протекают легче, чем аналогичная реакция с молекулярным кислородом:

$$9.\ O_2 + C_4H_{10} \rightarrow C_4H_9^{\cdot} + HO_2^{\cdot}.$$

Таким образом, влияние озона на воспламенение может быть связано как с взаимодействием озона и атомарного кислорода с углеводородом, так и с избыточным теплосодержанием озона.

Тепловое воспламенение является следствием протекающих одновременно двух суммарных процессов:

$$\text{I. } C_4H_{10} + 6{,}5\ O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O; \quad Q = 635{,}05\ \textit{к/моль}.$$

$$\text{II. } O_3 \rightarrow 1{,}5\ O_2; \quad Q = 34{,}5\ \textit{к/моль}.$$

---

* Так, например, расчет по уравнению (2) при $n = 2$ дает следующие значения энергии активации: для смеси с 7,4% озона $E = 9{,}6$ *ккал*; для смеси с 10,7% озона $E = 5{,}5$ *ккал*; для смеси с 16,6% озона $E = 5{,}4$ *ккал*.

нако тепло, выделившееся в результате процесса II, составляет всего %— для смеси с 0,83% O_3, 1,0% — для смеси с 2,5% O_3; 3,0% — для еси с 7,4% O_3 от количества тепла, выделившегося в процессе I. Таким разом, в общем балансе тепловыделения процесс II играет небольшую ль.

Рассмотрение кривых рис. 2 показывает, что действие озона проявляется сильнее при относительно низких температурах. При ~600° кривые одятся, что указывает на то, что в этих условиях действие озона невеко. Это может быть связано с тем, что с повышением температуры меется соотношение между процессами крекинга и окисления.

В связи с этим действие озона при высоких температурах значительно нее эффективно. С понижением температуры начинают превалировать роцессы окисления. В этих условиях действие озона, облегчающего осуществление окислительного направления, становится более эффективным. Как это следует из данных, приводимых В. Я. Штерном [11], при окиснии пропана процессы крекинга уже при 420° приблизительно в 2,5 за превосходят превращения пропана, обусловленные окислением.

По данным работы [3] энергия активации взаимодействия озона с бутном составляет 11 *ккал*, а атомарного кислорода — 5—6 *ккал* [12], в то е время энергия активации реакции бутана с кислородом, как это слеует из расчета, составляет 44 *ккал*. Таким образом, понижение эффективй энергии активации с введением озона обусловлено той долей первичго взаимодействия с молекулой углеводорода, которая идет за счет озона атомарного кислорода.

Выводы

1. Исследовано влияние озона на период индукции и положение нижего предела воспламенения бутано-кислородных смесей.

Озон понижает нижний предел и сокращает период индукции. Величина эффекта возрастает с увеличением содержания озона в смеси и онижением температуры.

2. Расчет данных по уравнениям теории теплового воспламенения показывает, что озон понижает эффективную энергию активации.

Действие озона в основном заключается в облегчении первичных еакций создания активных центров.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
3. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Чирков и С. Г. Энтелис, Статья в сб. Кинетика цепных реакций окисления, Изд-во АН СССР, стр. 118, 1950.
2. Н. А. Клейманов, Н. И. Антонова, А. М. Маркевич и А. Б. Налбандян, Ж. физ. химии, 30, 794, 1956.
3. C. C. Schubert, R. N. Pease, J. A. C. S., 78, № 10, 2044—48, 1956.
4. Н. Н. Семенов, Успехи физ. наук, 23, вып. 3, 251, 1940.
5. А. В. Загулин, Z. phys. Chem., B. 1, 25, 1928.
6. А. В. Загулин, Ж. физ. химии, 4, 92, 1933.
7. N. A. Taylor, E. W. Riblet, J. Phys. Chem., 35, 2667, 1931.
8. А. А. Ковальский, Н. Я. Садовников, Н. М. Чирков, Ж. физ. химии, 4, 50, 1933.
9. А. М. Маркевич, Ж. физ. химии, 30, 735, 1956.
10. Н. А. Клейманов и А. М. Маркевич, ДАН СССР, 110, 105, 1956.
11. В. Я. Штерн, Статья в сб. Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе. Из-во АН СССР, стр. 37, 1955.
12. R. J. Cvetonovic, J. Chem. Phys., 23, № 8, стр. 1375, 1955.

THE EFFECT OF OZONE ON THE IGNITION OF HYDROCARBONS

I. THE IGNITION OF BUTANE WITH OXYGEN

S. A. Kamenetskaya, S. Ya. Pshezhetskiĭ and ***N. A. Slavinskaya***

Summary

A study has been made of the effect of ozone on the induction period and positi of the lower ignition limit of butane-oxygen mixtures. Ozone lowers the limit and d creases the induction period. The magnitude of the effect increases with the ozone conte of the mixture and with fall in temperature. A calculation of the data according to t equations of the thermal ignition theory shows that ozone lowers the apparent activ tion energy. The action of ozone is evidently in the main due to facilitation of the pr mary reactions of active center formation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 10

ПРИМЕНЕНИЕ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА К ИЗУЧЕНИЮ КИНЕТИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРОХИМИИ. СЛУЧАЙ РАЗНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ

Р. Р. Догонадзе

Кинетические и каталитические реакции в электрохимии были детально исследованы в ряде работ [1] применительно к капельному ртутному электроду. В работе Я. Коутецкого и В. Г. Левича [2] была впервые дана методика решения задач, возникающих при изучении кинетических и каталитических реакций при использовании вращающегося дискового электрода. Этими авторами было показано, что вращающийся дисковый электрод имеет ряд преимуществ перед капельным электродом. В работе Я. Коутецкого и В. Г. Левича считалось, что коэффициенты диффузии всех реагирующих веществ одинаковы. Целью настоящей работы является выяснение влияния различия в коэффициентах диффузии частиц на решение, полученное в [2]. Ниже мы разберем несколько примеров, чтобы указать, каким образом можно учитывать разные коэффициенты диффузии в случае дискового электрода.

Рассмотрим квазимономолекулярную кинетическую реакцию, протекающую по схеме

Объем Электрод

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \qquad\qquad A \longrightarrow C \qquad (I)$$

В этом случае уравнения конвективной диффузии будут иметь вид [2]:

$$D_1 \frac{d^2c_1}{dy^2} - v(y)\frac{dc_1}{dy} + k_2c_2 - k_1c_1 = 0, \qquad (1)$$

$$D_2 \frac{d^2c_2}{dy^2} - v(y)\frac{dc_2}{dy} - k_2c_2 + k_1c_1 = 0. \qquad (2)$$

Здесь c — концентрация, D — коэффициент диффузии, $v(y)$ — скорость движения жидкости по нормали к поверхности диска. Индекс 1 относится к частицам A, индекс 2 — к частицам B.

Вдали от электрода имеем два очевидных граничных условия:

$$k_1c_1 - k_2c_2 = 0, \qquad y \to \infty; \qquad (3)$$

$$c_1 + c_2 = c^0, \qquad y \to \infty; \qquad (4)$$

где c^0 — общая концентрация раствора. Мы будем считать, что электродная реакция (1) является быстрой и в ней участвуют лишь частицы сорта 1. Тогда на поверхности диска можем записать еще два граничных условия:

$$c_1 = 0, \qquad y = 0; \qquad (5)$$

$$\frac{dc_2}{dy} = 0, \qquad y = 0. \qquad (6)$$

Умножим (1) на k_1/D_1, а (2) на k_2/D_2 и вычтем (2) из (1)

$$\frac{d^2(k_1c_1-k_2c_2)}{dy^2}-\frac{v(y)}{D_1}\frac{dk_1c_1}{dy}+\frac{v(y)}{D_2}\frac{dk_2c_2}{dy}-\left(\frac{k_1}{D_1}+\frac{k_2}{D_2}\right)(k_1c_1+k_2c_2)=0. \quad (7)$$

Обычно коэффициенты диффузии D_1 и D_2 имеют весьма близкие значения, поэтому для порядковой оценки разных членов в (7) можно положить $D_1 \approx D_2$

$$\frac{\frac{v(y)}{D_1}\frac{dk_1c_1}{dy}-\frac{v(y)}{D_2}\frac{dk_2c_2}{dy}}{\left(\frac{k_1}{D_1}+\frac{k_2}{D_2}\right)(k_1c_1-k_2c_2)}\sim\frac{v(y)\frac{d(k_1c_1-k_2c_2)}{dy}}{(k_1+k_2)(k_1c_1+k_2c_2)}\sim\frac{v(\delta_к)}{k_1+k_2}\frac{1}{\delta_к}, \quad (8)$$

где $\delta_к$ — толщина кинетического слоя, представляет расстояние от поверхности диска, на котором $k_1c_1 \approx k_2c_2$. Если скорость объемной химической реакции велика, то имеет место неравенство

$$\frac{v(\delta_к)}{k_1+k_2}\frac{1}{\delta_к}=\frac{0{,}5\omega^{3/2}}{\nu^{1/2}(k_1+k_2)}\delta_к \ll 1. \quad (9)$$

Позже в (9) будет вложен более определенный количественный смысл. При выполнении условия (9) в (7) можно опустить конвективный член. Сложив (1) и (2), получим

$$\frac{d^2(D_1c_1+D_2c_2)}{dy^2}-v(y)\frac{d(c_1+c_2)}{dy}=0. \quad (10)$$

Вместо c_1 и c_2 введем

$$a=c_1-\frac{k_2}{k_1}c_2 \quad (11)$$

и

$$b=c_1+\frac{D_2}{D_1}c_2. \quad (12)$$

Из (7) и (10) для a и b получаем уравнения

$$\frac{d^2a}{dy^2}-\left(\frac{k_1}{D_1}+\frac{k_2}{D_2}\right)a=0, \quad (13)$$

$$\frac{d^2b}{dy^2}-v(y)\frac{k_1+k_2}{k_1D_2+k_2D_1}\frac{db}{dy}=v(y)\frac{\frac{D_2}{D_1}-1}{D_2+\frac{k_2}{k_1}D_1}\frac{da}{dy}. \quad (14)$$

Перепишем граничные условия (3) — (6) для функций

$$a=0, \qquad y\to\infty; \quad (15)$$

$$b=\frac{k_1D_2+k_2D_1}{D_1(k_1+k_2)}c^0, \quad y=\infty; \quad (16)$$

$$a=-\frac{k_2}{k_1}\frac{D_1}{D_r}b, \quad y=0; \quad (17)$$

$$\frac{da}{dy}=\frac{db}{dy}, \quad y=0. \quad (18)$$

Решение (13) с учетом (15) имеет вид:

$$a=\alpha\exp\left\{-\sqrt{\frac{k_1}{D_1}-\frac{k_2}{D_2}2y}\right\}=\alpha e^{-y/\delta_к}, \quad (19)$$

где

$$\delta_к=\frac{1}{\sqrt{\frac{k_1}{D_1}+\frac{k_2}{D_2}}} \quad (20)$$

— толщина кинетического слоя, входящая в формулы (8), (9).

Подставляя (19) в (14), легко написать общее решение для b:

$$b = \beta \int_0^y \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t v(\xi)\,d\xi\right\} dt +$$

$$+ \alpha \frac{k_1}{k_1+k_2}\frac{D_1-D_2}{D_1 D}\frac{1}{\delta_к}\int_0^y \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t v(\xi)\,d\xi\right\} dt \times$$

$$\times \int_0^t \exp\left\{-\frac{1}{D}\int_0^s v(\xi)\,d\xi - \frac{s}{\delta_к}\right\} v(s)\,ds + \gamma, \qquad (21)$$

где мы ввели обозначение

$$D = \frac{k_1 D_2 + k_2 D_1}{k_1 + k_2}. \qquad (22)$$

Произвольные постоянные α, β и γ определяются из условий (16) — (8). В частности, последние два условия дают

$$\alpha = -\frac{k_2}{k_1}\frac{D_1}{D_2}\gamma,$$

$$\alpha = -\delta_к\beta.$$

Оставшуюся постоянную β определим из условия (16):

$$\beta\int_0^\infty \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t v(\xi)\,d\xi\right\} dt - \beta\frac{k_1}{k_1+k_2}\frac{D_1-D_2}{D_1 D}\int_0^\infty \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t v(\xi)\,d\xi\right\} dt \times$$

$$\times \int_0^t \exp\left\{-\frac{1}{D}\int_0^s v(\xi)\,d\xi - \frac{s}{\delta_к}\right\} v(s)\,ds + \frac{k_1}{k_2}\frac{D_2}{D_1}\delta_к\beta = \frac{D}{D_1}c^0. \qquad (23)$$

Как известно [3], первый интеграл легко вычисляется и равен

$$\int_0^\infty \exp\left\{\frac{1}{D}\int_0^t v(\xi)\,d\xi\right\} dt = 1{,}6\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}\left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{1/2} = \delta,$$

где δ — толщина диффузионного слоя.

Для оценки второго интеграла вернемся к неравенству (9), подставив в него $\delta_к$ из (20),

$$0{,}5\,\frac{\omega^{3/2}\delta_к}{\nu^{1/2}(k_1+k_2)} = 0{,}5\left(\frac{\omega}{k_1+k_2}\right)^{3/2}\left(\frac{D_1 D_2}{\nu D}\right)^{1/2} \approx 0{,}5\left(\frac{\omega}{k_1+k_2}\right)^{3/2}\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/2} \ll 1. \qquad (24)$$

Как было показано в [2], более точная оценка условия (9) дает коэффициент 0,1 вместо 0,5 в формуле (24). Учитывая это, последнюю формулу можно переписать также в следующем виде:

$$0{,}1\left(\frac{r\omega}{k_1+k_2}\right)^{3/2}\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/2} = 0{,}4\left(\frac{\delta_к}{\delta}\right)^3 \ll 1. \qquad (25)$$

Оценка показывает, что второй интеграл в (23) имеет порядок $(\delta_к/\delta)^3$, поэтому, согласно (25), он может быть опущен. Окончательно для β найдем выражение:

$$\beta = \frac{\frac{D}{D_1}c^0}{\delta\left[1 + \frac{k_1}{k_2}\frac{D_2}{D_1}\frac{\delta_к}{\delta}\right]}.$$

Из (6) и (11) получаем выражение для полного потока:

$$j = D_1\left(\frac{dc_1}{dy}\right)_{y=0} = D_1\left(\frac{da}{dy}\right)_{y=0} = D_1\beta = \frac{Dc^0}{\delta\left[1+\frac{k_1}{k_2}\frac{D_2}{D_1}\frac{\delta_к}{\delta}\right]} = \frac{j_0}{1+\frac{k_1}{k_2}\frac{D_2}{D_1}\frac{\delta_к}{\delta}}, \qquad (25)$$

где

$$j_0 = \frac{Dc_0}{\delta}$$

— диффузионный поток на диск [3].

Рассмотрим другой пример кинетического процесса, протекающего по следующей схеме:

$$\begin{array}{cc} \text{Объем} & \text{Электрод} \\ 2A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B & A \longrightarrow C, \end{array} \qquad (26)$$

когда объемная реакция имеет бимолекулярный характер.

Уравнения конвективной диффузии имеют вид:

$$D_1\frac{d^2c_1}{dy^2} - v(y)\frac{dc_1}{dy} + k_2c_2 - k_1c_1^2 = 0, \qquad (27)$$

$$D_2\frac{d^2c_2}{dy_2} - v(y)\frac{dc_2}{dy} - \frac{1}{2}k_2c_2 + \frac{1}{2}k_1c_1^2 = 0. \qquad (28)$$

На электроде оставим прежние граничные условия (5) и (6), а вдали от диска граничные условия запишем следующим образом:

$$k_1c_1^2 - k_2c_2 = 0, \qquad y\to\infty; \qquad (29)$$

$$c_1 + c_2 \approx c_2 = c^0, \qquad y\to\infty. \qquad (30)$$

В последнем условии мы сделали допущение, что

$$c_2 \gg c_1, \qquad y\to\infty. \qquad (31)$$

Как и в первом примере, будем считать, что конвективный член в уравнениях (27), (28) много меньше кинетического. Введем новую функцию

$$\psi = c_1 + 2\frac{D_2}{D_1}c_2. \qquad (32)$$

В принятом нами приближении уравнения (27), (28) будут иметь вид

$$D_1\frac{d^2c_1}{dy^2} + k_2\frac{\psi-c_1}{2}\frac{D_1}{D_2} - k_1c_1^2 = 0, \qquad (33)$$

$$D_2\frac{d^2\psi}{dy^2} - v(y)\frac{d\psi}{dy} = v(y)\left(1-\frac{D_2}{D_1}\right)\frac{dc_1}{dy}. \qquad (34)$$

Полагая, что ψ меняется существенно на δ, а c_1 на $\delta_к$, причем $\delta_к \ll \delta$, методом, данным в [2], легко получить граничное условие для ψ на электроде, которое будет иметь вид:

$$\frac{d\psi}{dy} = K\psi^{3/4}, \qquad y=0, \qquad (35)$$

где

$$K = \left[\frac{k_2^3\left(1-\frac{D_1}{3D_2}\right)^2}{2k_1D_1D_2}\right]^{1/4}. \qquad (36)$$

При условии (31) вдали от электрода

$$\psi = 2\frac{D_2}{D_1}c^0. \qquad (37)$$

Таким образом, решив уравнение (34) с граничными условиями (35) 37), мы найдем полный поток

$$j = D_1 \left(\frac{dc_1}{dy}\right)_{y=0} = D_1 \left(\frac{d\psi}{dy}\right)_{y=0} = D_1 K (\psi_{y=0})^{3/4}. \qquad (38)$$

Общее решение (34) имеет вид:

$$\psi = \alpha \int_0^y \exp\left\{\frac{1}{D_2}\int_0^t v(\xi)\, d\xi\right\} dt +$$

$$-\left(1 + \frac{D_2}{D_1}\right) \int_0^y \exp\left\{\frac{1}{D_2}\int_0^t v(\xi)\, d\xi\right\} dt \int_0^t \exp\left\{-\frac{1}{D_2}\int_0^s v(\xi)\, d\xi\right\} v(s)\, \frac{dc_1}{ds}\, ds + \beta, \qquad (39)$$

ге α и β определяются из условий (35) и (37):

$$\alpha = K\beta^{3/4},$$
$$\alpha\delta + I + \beta = 2\,\frac{D_2}{D_1}\, c^0. \qquad (40)$$

Заметим, что при оценке второго интеграла в (22) множитель $e^{s/\delta_к}$ ожно было заменить на любую достаточно быстро убывающую для $> \delta_к$ функцию, т. е. конкретный выбор dc_1/dy не играл существенную рль. Отбрасывая второй член в (40), получим два уравнения для опреления произвольных постоянных α и β, которые легко могут быть ешены графически [3].

Согласно (38), для полного потока имеем

$$j = D_1\alpha = \frac{2D_2c^0 - D_1\beta}{\delta} = \frac{2D_2c^0 - D_1\psi_{y=0}}{\delta}. \qquad (41)$$

Наконец, рассмотрим квазимолекулярную каталитическую реакцию, дущую по схеме

Объем	Электрод
$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$	$A \longrightarrow B.$

В этом случае уравнения конвективной диффузии (1), (2) и граничые условия (3) — (5) остаются в силе, вместо же граничного условия (6) имеет место условие

$$D_1 \frac{dc_1}{dy} = -D_2 \frac{dc_2}{dy}, \qquad y = 0; \qquad (42)$$

или, рассматривая опять функции (11), (12), имеем уравнения (12) — (14) с граничными условиями (15) — (17) и

$$\frac{db}{dy} = 0. \qquad (43)$$

Решения (13) и (14), как и прежде, имеют вид (19) и (21). Однако из граничных условий теперь имеем

$$\beta = 0,$$

$$\alpha = -\frac{D_1}{D_2}\,\frac{k_2}{k_1}\,\gamma,$$

$$\gamma\left[\frac{k_2}{k_1 + k_2}\left(1 - \frac{D_1}{D_2}\right)\frac{1}{\delta_к} I + 1\right] = \frac{D}{D_1}\, c^0.$$

Учитывая, что $I \sim \delta_к / \delta^2$,

$$\gamma = \frac{D}{D_1}\, c_0.$$

Плотность потока на электрод равна

$$j = D_1\left(\frac{dc_1}{dy}\right)_{y=0} = D_1\,\frac{k_1D_2}{(k_1+k_2)\,D}\left(\frac{da}{dy}\right)_{y=0} = \frac{D_1k_2c^0}{(k_1+k_2)\,\delta_{\text{к}}} = c^0k_2\sqrt{\frac{D_1}{D_2}\,\frac{D}{k_1+k_2}}, \qquad (4$$

т. е. при условии (25) j зависит только от кинетики объемной реакци и диффузии, но не от конвекции.

Резюмируя вышеразобранные примеры, можно сказать, что учет ра ных коэффициентов диффузии не влияет существенно на методику расчет кинетических и каталитических процессов применительно к вращающему ся дисковому электроду, данную в работе Я. Коутецкого и В. Г. Левич [2]. Из разобранных примеров видно также, каким способом можно каждом конкретном случае учитывать различие в коэффициентах диффу зии при решении электрохимических задач для дискового электрода

В заключение автор считает своим приятным долгом поблагодарит В. Г. Левича за постановку задачи и ценные советы.

Выводы

1. Показано, что допущение Я. Коутецкого и В. Г. Левича [2] о том что при реакциях на вращающемся дисковом электроде коэффициенты диф фузии всех реагирующих веществ одинаковы, не влияет существенно на методику расчета.

2. Разобрано несколько примеров, иллюстрирующих способ учета раз личия в коэффициентах диффузии.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
10. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Brdicka, Collection Suppl. 11, 19, 41, 1954; см. также монографию Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, № 5, 1954.
Я. Коутецкий, Доклад на 4-м совещании по электрохимии, Москва, 1956, см. также обзор Brdicka.
2. Я. Коутецкий и В. Г. Левич, Применение дискового электрода к изучению кинетических и каталитических процессов в электрохимии, Ж. физ. химии, 32, 1965, 1958.
3. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Москва, 1952.

THE APPLICATION OF THE ROTATING DISC ELECTRODE TO STUDIES ON KINETIC AND CATALYTIC PROCESSES IN ELECTROCHEMISTRY. THE CASE OF DIFFERING DIFFUSION COEFFICIENTS

P. P. Dogonadze

Summary

Ya. Koutecky and V. G. Levich [2] have studied kinetic and catalytic reactions employing the rotating disc electrode under the assumption that the diffusion coefficients of all reagents are the same. It has been shown that this assumption has no significant effect on the method of calculation presented in [2]. Several examples have been examined illustrating the means of accounting for the differences in the diffusion coefficients.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXII 1958 № 10

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ф. Г. Эльдаров

Исследование теплопроводности электролитов представляет особый интерес в связи с малой изученностью этого вопроса. Это обстоятельство объясняется тем, что большинство существующих методов измерения теплопроводности непосредственно неприменимы для электролитов.

Сравнительно недавно, в связи с практическими нуждами теплотехники и физической химии, измерением теплопроводности водных растворов электролитов занимался ряд исследователей.

Ридель [1, 2] исследовал теплопроводность водных растворов солей при температуре 20° и щелочей NaOH и KOH в интервале 0—80° и установил определенную закономерность в ходе теплопроводности водных растворов солей в зависимости от концентрации ионов электролита. Л. П. Филипповым [3] измерена теплопроводность водных растворов серной кислоты при температурах 40 и 60°.

А. Ф. Капустинский и И. И. Рузавин [4] исследовали теплопроводность водных растворов пятнадцати солей при 25° и на основе полученных данных рассмотрели вероятный механизм теплопроводности водных растворов электролитов. Н. Б. Варгафтиком и Ю. П. Осьмининым [5] изучены теплопроводность водных растворов кислот в температурном интервале 0—80° и некоторых солей при 30°.

В литературе отсутствуют экспериментальные результаты по теплопроводности неводных растворов электролитов. Изучение теплопроводности этих растворов в зависимости от концентрации ионов представляет интерес для выявления влияния растворителя на теплопроводность электролитов.

Экспериментальная установка и методика измерения

Экспериментальная установка основана на новом варианте относительного метода цилиндрического слоя, предложенном Л. П. Филипповым [3, 6], в разработке которого принимал участие автор.

Схема установки приведена на фиг. 1. Стеклянная трубка *3* длиной 110 *мм* и диаметром *3 мм*, запаянная в конце, заполняется ртутью. Внутри ртутного столбика *2* находится нагревательный элемент *1*, который состоит из нихромовой нити длиной 0,1 *мм*, расположенной в канавке фарфоровой трубки диаметром 1 *мм*. Цилиндрический зазор размером 0,8 *мм* между трубками *3* и *4* заполняется исследуемой жидкостью. Внутри стеклянной рубашки циркулирует поток термостатирующей жидкости из термостата по Гепплеру. Медно-константановой дифференциальной термопарой определяется разность температуры между ртутным столбиком *2* и трубкой *4*.

Таблица 1

Коэффициенты теплопроводности органических жидкостей

Жидкость	*t*, °C	λ *ккал/м час*
Ацетон	25	0,142
Бензол	25	0,122
н-Бутиловый спирт	25	0,136
Ксилол	45	0,111
Метиловый спирт	25	0,181

Принцип работы прибора основывается на том факте, что при заданной температуре потока жидкости в рубашке прибора и постоянной мощности *q* нагревательного элемента *1* разность температуры Δt, измеряемой дифференциальной термопарой, однозначно определяется теплопроводностью исследуемой жидкости, т. е. $\Delta t = \psi(\lambda)$, где λ — коэффициент теплопроводности. Вид этой зависимости устанавливается градуировкой прибора по жидкости с известными теплопроводностями. Для градуи-

ровки прибора брались три вещества: воздух, вода и толуол. Выбор этих веществ осі вывается следующими соображениями: во первых, теплопроводность этих веществ дс таточно хорошо изучена и, во-вторых, диапазон значения теплопроводности этих і ществ охватывает теплопроводность очень многих жидкостей. Теплоропводнос воды хорошо изучена различными методами [7—9 почти во всех случаях получается хорошее совпаден результатов. Значение теплопроводности толуола взято из р бот [7—11], которые, как нами было показано [9], принадл жат к числу наиболее достоверных.

С целью получения простой градуировочной кривой необх димо пользоваться преобразованными переменными, а именн

$$z = \frac{\lambda}{x}, \quad \text{где } x = \frac{q}{\Delta t - \delta t},$$

δt — разность температуры, определяемая в случае заполн ния рабочего зазора ртутью.

В этих переменных градуировочная кривая почти не зав сит от величины мощности q и имеет вид $z = \text{const}$. Измеряема разность температуры в экспериментах не превышала 2—3 Теплопередача путем конвекции отсутствует, так как всегд выполнялось условие $(P_г \cdot G_г) < 600$.

Ошибка в определении измеряемых величин q, Δt не превы шает 1%. Однако, учитывая погрешность при градуировке при

Рис. 1. Схема установки для измерения теплопроводности жид костей

бора, точность измерения теплопроводности в данном приборе составляет 2%. При бором предварительно измерены теплопроводность ряда органических жидкостей і значения их приведены в табл. 1. Полученные результаты в пределах ошибок хоро шо согласуются с результатами работ [7—11].

Результаты измерений

На описанной экспериментальной установке произведены измерения теплопроводности неводных растворов солей NaJ, NaBr, KJ, $Ca(NO_3)_2$ NH_4NO_3, $ZnCl_2$ в метаноле и CaJ_2, $SbCl_3$, $ZnCl_2$ в ацетоне. Измерения производились при 25° для различных концентраций. В отличие от воды і органических жидкостях растворимость многих солей сильно ограничена.

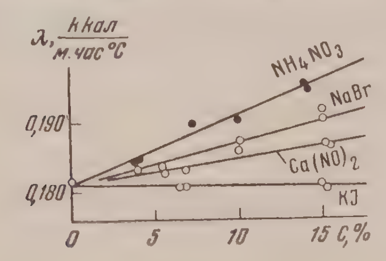


Рис. 2. Теплопроводность растворов солей в метаноле в зависимости от весовой концентрации

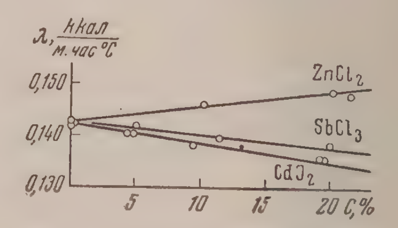


Рис. 3. Теплопроводность растворов солей в ацетоне в зависимости от весовой концентрации

Предельными весовыми концентрациями c растворов были: для NaJ — 55, NaBr — 15, KJ — 15, $Ca(NO_3)_2$— 15, $ZnCl_2$— 46 и NH_4NO_3— 14%, в метаноле и для CaJ_2— 19, $SbCl_3$— 70 и $ZnCl_2$— 21% в ацетоне.

Метиловый спирт и ацетон, имеющиеся в нашем распоряжении, имели следующие характеристики: $d_4^{20} = 0{,}7912$ г/см³, $n_D^{22,5} = 1{,}3272$; $d_4^{20} = 0{,}7904$ г/см³, $n_D^{22,5} = 1{,}3588$.

Таблица 2

Теплопроводность растворов солей в различных растворителях при 25°

Все концентрации, %	λ ккал/м час град										
	Растворитель метанол							Растворитель ацетон		Растворитель вода	
	NaBr	KJ	NH_4NO_3	$Ca(NO_3)_2$	$ZnCl_2$	NaJ	$SbCl_3$	$ZnCl_3$	CdJ_2	NaBr	NaBr*
0	0,181	0.181	0,181	0,181	0,181	0,181	0,142	0,142	0,142	0,520	0,515
5	0,184	0 181	0,186	0,183	0,181	0,1 1	0,141	0,144	0,140	0,514	0,508
10	0,187	0 181	0,191	0,184	0,181	0,181	0,140	0,145	0,139	0,505	0,499
15	0,190	0 181	0,196	0,186	0,181	0,181	0,139	0,146	0,137	0,494	0,490
20	—	—	—	—	0,181	0,181	0,138	0,147	0,135	0,485	0,480
30	—	—	—	—	0,181	0,181	0,136	—	—	0,465	0,459
40	—	—	—	—	0,181	0,181	0,135	—	—	—	0,433
50	—	—	—	—	—	0,181	0,133	—	—	—	—
60	—	—	—	—	—	—	0,132	-	—	—	—
70	—	—	—	—	—	—	0,130				

* Данные Риделя [10] при 20°.

Исследуемые соли гигроскопичны и поэтому особое внимание было уделено методике приготовления сухих реактивов [12, 13].

Результаты экспериментальных данных приведены на рис. 2, 3 и в табл. 2. В табл. 2 на примере водного раствора NaBr сравниваются наши результаты с данными [1], которые в пределах точности экспериментов хорошо согласуются.

Обсуждение экспериментальных результатов

Измерение теплопроводности является одним из методов физико-химического анализа. Теплопроводность растворов, характеризующая обменный процесс количеством энергии между молекулами, близко отражает природу межмолекулярных сил. Те или иные различия в силовых полях молекул компонентов обуславливают определенные различия в свойствах растворов.

В электролитах силы взаимодействия между молекулами растворителя с ростом концентрации изменяются, а между тем ионное взаимодействие в широком интервале концентраций определяется кулоновским взаимодействием $\sim (\varepsilon^{1/2} r)^{-2}$. Изучение теплопроводности растворов солей в растворителях с различными диэлектрическими постоянными ε может дать определенное сведение о влиянии кулоновского взаимодействия на теплопроводность растворов.

Исследования водных растворов солей [1, 2, 4. 5] показывают наличие отрицательного хода теплопроводности от концентрации. Наши измерения неводных растворов (рис. 2 и 3) солей NaBr, NH_4NO_3, $Ca(NO_3)_2$ в метаноле и $ZnCl_2$ в ацетоне дают положительный ход теплопроводности от концентрации.

Ридель [1] на основе опытных данных по теплопроводности водных растворов солей установил соотношение:

$$\lambda_э = \lambda_в + \Sigma c_i \alpha_i,$$

где $\lambda_э$ и $\lambda_в$ — теплопроводность электролита и воды, c_i — молярная концентрация (*моль/л*), α_i — коэффициенты, характерные для каждого иона. Ридель приводит таблицу значений α_i для многих ионов.

Формула Риделя первоначально основывалась на предположении ид альности растворов, т. е. в растворах, где ионы не взаимодействуют меж, собой и не вызывают изменения межмолекулярных сил растворител Однако полученные экспериментальные результаты показывают, что фо мула Риделя также хорошо описывает ход теплопроводности водных ра творов солей в областях больших концентраций, где идеальность ра твора не имеет места.

Наши результаты свидетельствуют, что значения α для ионов, прив денные в работе [1], не имеют универсального характера и тесно связаны с свойством самого растворителя. В самом деле, если для иона Na^+ в ра творителе метилового спирта полагать $\alpha = 0$, тогда для ионов Br^-, J^-, К согласно нашим данным, получаем значения $\alpha_{Br^-} = +0{,}0070$, $\alpha_{J^-} = 0{,}000$ $\alpha_{K^+} = 0{,}0000$. Для этих же ионов в водном растворе Ридель опред ляет $\alpha_{Br^-} = -0{,}0150$, $\alpha_{J^-} = -0{,}0236$ и $\alpha_{K^+} = -0{,}0065$.

Известно, что формула А. С. Предводителева — Н. Б. Варгафтик [14, 7]

$$\lambda = \frac{1}{\alpha} A \cdot c_p \rho^{4/3} M^{-1/3} \qquad (1$$

хорошо описывает теплопроводность нормальных и ассоциированных жидко стей. В этой формуле обозначены: ρ — плотность, c_p — теплоемкость M — молекулярный вес, A — величина, не зависящая от рода жидкости но являющаяся функцией температуры. α — фактор, учитывающий сте пень ассоциации жидкостей.

Если принять значение α одинаковым для растворителя и раствор солей, то из уравнения (1) можно получить соотношение

$$\lambda_э = \lambda \frac{c_{pэ}}{c_p} \left(\frac{\rho_э}{\rho}\right)^{4/3} \cdot \left(\frac{M}{M_э}\right)^{1/3}, \qquad (2)$$

где индексы «э» относятся к растворам электролита. Для водных растворо электролитов, как указывается в работе [5], экспериментальные и вычис ленные по уравнению (2) значения $\lambda_э$ удовлетворительно согласуются. Поэтому весьма важно было выяснить, применимы ли к неводным рас творам солей уравнения (2) и содержит ли оно в себе объяснения положи тельного хода теплопроводности неводных растворов солей в зависимости от концентрации.

В справочной литературе мы не могли найти интересующих нас экспе риментальных данных по теплоемкости неводных растворов солей. Поэтому теплоемкость $c_{pэ}$ вычислялась нами по правилу аддитивности, что имеет место для растворов небольших концентраций, образующихся без существенной теплоты растворения. Плотность растворов определялась нами пикнометрическим методом и некоторые значения брались из справоч-

Таблица 3

Коэффициенты теплопроводности растворов солей в метаноле при 25°

Соль	Содержание соли, вес. %	$\lambda_э$ *ккал/м час °С*	$\lambda_в$ *ккал/м час °С*	$\frac{\lambda_в - \lambda_э}{\lambda_э}$, %
NH_4NO_3	13,3	0,193	0,187	—3,2
NaJ	15,0	0,181	0,181	0
KJ	15,0	0,181	0,177	—2,2
NaBr	10,0	0,187	0,185	—1,0
$ZnCl_2$	15,0	0,181	0,178	—1,6

ника [15]. Приведенные в табл. 3 сравнения экспериментальных и вычисленных по уравнению (2) значений теплопроводности свидетельствуют о наличии хорошего согласия между ними.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность проф. Х. И. Амирханову и Л. П. Филиппову за интерес к работе и обсуждение ее результатов.

Выводы

1. В отличие от водных растворов солей обнаружено наличие положительного хода теплопроводности у неводных растворов солей в метаноле и для $ZnCl_2$ в ацетоне в зависимости от концентрации.
2. Формула А. С. Предводителева и Н. Б. Варгафтика хорошо описывает теплопроводность неводных растворов солей.

Дагестанский филиал АН СССР
г. Махачкала

Поступила
10. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Riedel, Chem. Ing. Tech., **23**, 59, 1951.
2. L. Riedel, Chem. Ing. Tech., **22**, 54, 1950.
3. Л. П. Филиппов, Вестник МГУ, 6, 59, 1954.
4. А. Ф. Капустинский и И. И. Рузавин, Ж. физ. химии, **29**, 2222, 1955; **30**, 548, 1956.
5. Н. Б. Варгафтик и Ю. П. Осьминин, Теплоэнергетика, **7**, 11, 1956.
6. Л. П. Филиппов, Приборы и стенды, II, 56, 417, 1956.
7. Н. В. Варгафтик, Изв. ВТИ, 8, 6, 1949.
8. A. R. Challoner, R. W. Powell, Proc. Roy. Soc., **A238**, 90, 1956.
9. Ф. Г. Эльдаров (в печати). Труды Даг. ФАН СССР, 1958.
10. Л. П. Филиппов, Диссертация МГУ, 1951.
11. Riedel, Chem. Ing. Techn. **23**, 321, 1951.
12. Ю. В. Карякин и И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, М., 1955.
13. Краткий справочник химика, М., 1954.
14. А. С. Предводителев, Ж. физ. химии, **22**, 339, 1948.
15. Техническая энциклопедия, 1930.

THE THERMAL CONDUCTIVITY OF NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIONS

F. G. Eldarov

Summary

In the report the results of measurements have been presented of the thermal conductivity of salt solutions in methanol and acetone at 25°C in relation to the concentration. The results obtained show that L. Rideal's equation for aqueous salt solutions $\lambda_э = \lambda_в + \Sigma\alpha_i c_i$ may describe the dependence of the thermal conductivity on the molar concentration only for the given case. The coefficients α_i depend upon the nature of the solvent. The data presented show that the modified Predvoditelev—Vargaftik formula describes well the thermal conductivities of salt solutions.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ И КВАРЦА НА ИХ АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

I. ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРАТАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

М. М. Егоров, К. Г. Красильников и В. Ф. Киселев

Уже давно было установлено, что в силикагелях и природных ег разновидностях (опалах) содержится некоторое количество прочно свя занной воды, которая удаляется лишь при повышенных температурах Относительно природы этой воды и характера ее связи с кремнеземом дол гое время не было никаких данных. Исследования образования коллоид ного кремнезема при конденсации мономерной ортокремневой кислоть $Si(OH)_4$ и ее эфиров показали, что этот процесс идет самопроизвольно с вы делением воды за счет OH-групп соседних частиц и образованием при этом кремнийкислородных связей согласно схеме [1]

$$\mathrm{OH{-}\overset{\overset{\large OH}{|}}{\underset{\underset{\large OH}{|}}{Si}}{-}OH + HO{-}\overset{\overset{\large OH}{|}}{\underset{\underset{\large OH}{|}}{Si}}{-}OH \rightarrow HO{-}\overset{\overset{\large OH}{|}}{\underset{\underset{\large OH}{|}}{Si}}{-}O{-}\overset{\overset{\large OH}{|}}{\underset{\underset{\large OH}{|}}{Si}}{-}OH + H_2O} \text{ и т. д.}$$

Рост молекул поликремневых кислот может происходить в различных направлениях, вплоть до образования частиц коллоидных размеров. Получающийся в этом случае золь переходит затем при соответствующих условиях в гель. Таким образом, поверхность частиц геля оказывается покрытой валентно связанными со скелетом остаточными группами OH поликремневых кислот, продуктом конденсации которых и является силикагель. Подобные схемы строения поверхности силикагеля были приняты в работах [2—4]. На основании кристаллохимических данных о строении как кристаллических, так и аморфных форм кремнезема к аналогичным выводам пришли авторы работ [5—7].

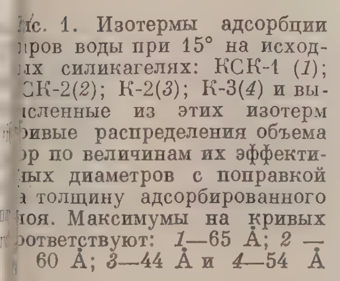
Наличие гидроксильных групп на поверхности кремнезема хорошо согласуется с представлениями о строении и свойствах коллоидного кремнезема, частицы которого, суспендированные в воде, имеют отрицательный заряд, вызванный диссоциацией поверхностных OH-групп по кислотному типу, и подтверждается данными по гидролитической адсорбции различных солей и оснований из водных растворов, а также опытами по замещению водорода гидроксильной группы и целиком всей гидроксильной группы на органические радикалы. В последнее время присутствие гидроксильных групп на поверхности кремнезема было непосредственно установлено в результате исследований инфракрасных спектров поглощения силикагеля и пористых стекол [8—10]. С признанием существования гидроксильных групп на поверхности кремнезема связаны также работы по исследованию адсорбции родамина [11, 12] и изотопного обмена [13]. Количество структурной воды, содержащейся в силикагеле, может быть определено путем гидролиза диборана [14] с выделением водорода, а также (в случае чистых образцов, не содержащих посторонних примесей) из данных по потере в весе при прокаливании, а также путем взвешивания выделяющейся при этом воды. Выделение воды при прокаливании силикагеля

исходит не только за счет дегидратации поверхности, но также и за ет ее уменьшения в результате спекания отдельных частиц [3]. Обычно процессы развиваются параллельно, причем в зависимости от структ ы силикагеля и его термической устойчивости последний процесс по ре повышения температуры прокаливания становится преобладающ им.

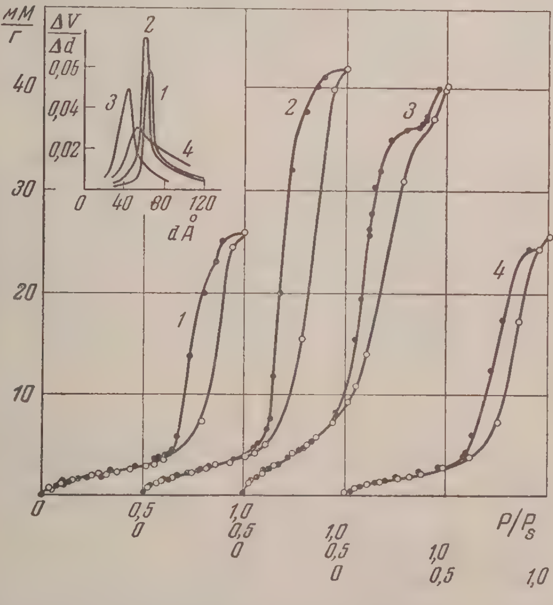
При соприкосновении дегидратированной поверхности кремнезема с дкой водой или ее насыщенным паром протекает процесс регидратации. епень гидратации поверхности в значительной мере определяет ее энер ические и адсорбционные свойства. Несмотря на огромное число иссле аний адсорбционных свойств силикагеля, вопросы гидратации единицы верхности кремнезема и зависимости ее от условий приготовления и работки образцов не подвергались систематическому изучению. В на ящей работе мы поставили своей целью провести детальные исследова ия степени гидратации различных образцов кремнезема в зависимости температуры их прокаливания.

Экспериментальная часть

В работе использовались семь различных образцов кремнезема. Силикагели рки КСК заводского изготовления перед опытом подвергались тщательной очистке. этой целью образцы кипятились в разбавленной соляной кислоте до полного удале я примеси железа. Промытый и подсушенный силикагель обрабатывался парами



ис. 1. Изотермы адсорбции ров воды при 15° на исход ых силикагелях: КСК-1 (*1*); СК-2(*2*); К-2(*3*); К-3(*4*) и вы исленные из этих изотерм ивые распределения объема ор по величинам их эффекти ых диаметров с поправкой а толщину адсорбированного лоя. Максимумы на кривых оответствуют: *1*—65 Å; *2* — 60 Å; *3*—44 Å и *4*—54 Å



зотной кислоты при 200° для разрушения органических примесей, снова кипятился соляной кислоте, а затем промывался бидистиллированной водой. Силикагель К-2 ыл получен нами путем перегонки паров $SiCl_4$ в чистую бидистиллированную воду количестве 125 *г* $SiCl_4$ на 1 *л* воды по способу, описанному в [3]. Часть полученного аким образом силикагеля К-2 прокаливалась при 700° в токе водяного пара, после его этот силикагель насыпался в кварцевую ампулу, которая заливалась водой, за аивалась и помещелась в автоклав, где силикагель находился в течение 16 час. при авлении пара в 40 *атм*. После обработки в автоклаве силикагель в течение года хра ился под водой. Этот образец был обозначен «силикагель К-3». Все силикагели после одготовки и очистки просушивались при 120°, растирались в ступке и просеивались. Полученные порошки промывались несколько раз бидистиллированной водой для пол ого удаления пылевидных частиц и снова сушились при 120°. В качестве непористых бразцов кремнезема применялись так называемая белая сажа (образец БС-1) и мо-

Таблица

Величины удельной поверхности и содержание воды для всех исследованных образцов кремнезема

Температура обработки, °С	Удельная поверхность, $м^2/г$	Содержание воды, $\mu M/м^2$
Силикагель К-2д		
20	695	4,93**
20	695	4,04
100	695	3,93
150	695	3,81
200	695	3,49
250	695	3,01
300	695*	3,20
400	678*	2,24
500	620*	1,74
600	600*	1,23
700	550*	0,98
800	473*	0,858
900	178*	0,875
Силикагель К-2г		
300	695	2,64
600	600	2,48
700	550	1,95
700	545*	2,32
Силикагель КСК-3		
300	340*	4,13
Кварц		
300	35,8*	15,7
Силикагель КСК-2д		
20	400	4,76
100	400	4,48
200	400	4,20
300	400*	4,12
400	400	3,81
500	400	2,81
600	400	1,97
700	395*	1,55
Силикагель КСК-2г		
500	400	3,82
700	400	3,18
Силикагель КСК-1д		
20	275	5,22
100	275	5,00
200	275	4,85
300	275*	4,78
400	275	4,18
500	275*	3,24
Силикагель КСК-1г		
400	275	4,63
500	275	4,35
Силикагель К-3д		
200	200	5,02
300	200*	4,68
500	200	3,08
700	200*	1,61
Белая сажа БС-1		
300	244*	4,20

* Результаты непосредственного измерения удельной поверхности.

** В ампулу с образцом были впущены пары воды. Индекс «д» при маркировке си ликагеля означает дегидратированные образцы. Индекс «г» — вторично гидратира ванные образцы с последующей их обработкой при 300° С в течение 24 часов.

лотый кварц. Белая сажа получалась путем сжигания паров этилового эфира ортокремневой кислоты в условиях окислительного пламени при большом избытке воздуха и представляла собой весьма рыхлый порошок (насыпной вес 0,025 $г/см^3$), который перед опытами слегка (вручную) спрессовывался [23]. Образец кварца получался путем отмучивания тонкомолотого кристаллического кварца. Выделенная фракция с целью очистки промывалась несколько раз соляной кислотой, а затем бидистиллированной водой на специально подготовленном фильтре.

Все исследованные силикагели подвергались термической обработке при различных температурах. Определение величин удельной поверхности полученных таким образом образцов производилось из изотерм адсорбции паров азота при температуре его кипения по методу БЭТ. Измерения производились на объемной установке [15]. Полученные данные приведены в табл. 1. Исследование адсорбции паров воды производилось на установке с кварцевыми пружинными весами. Заданная упругость паров поддерживалась при помощи криостата. Результаты измерений приведены на рис. 1. Десорбционные ветви всех изотерм были получены после выдерживания навесок исследуемых силикагелей при $p/p_s=1$ в течение двух суток. Из десорбционных ветвей этих

…отерм были рассчитаны кривые распределения объема пор по величинам их эффек…вных диаметров. Как следует из данных, приведенных на рис. 1, использованные …ми силикагели принадлежат к разряду крупнопористых адсорбентов [16]. Исследова…е структуры термически обработанных силикагелей мы не проводили, так как при …окаливании силикагелей, согласно [17, 18], меняется лишь объем пор, диаметр …е их сохраняется неизменным.

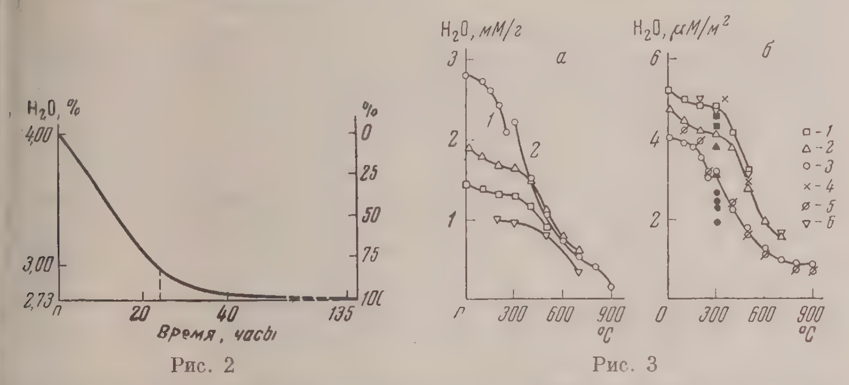


Рис. 2 Рис. 3

…ис. 2. Изменение содержания воды в образце силикагеля К-2, предварительно высу…енного при 300° (H_2O — 4,00%), в процессе его дальнейшего прокаливания при 400 (H_2O — 2,73%)

…ис. 3. Содержание воды в силикагелях КСК-1 (*1*); КСК-2 (*2*); К-2(*3*) и К-3(*6*) в за…исимости от температуры прокаливания образца в расчете на 1 *г* (*а*) и на 1 *м*² по…ерхности (*б*). Данные [4] принадлежат Шапиро и Вейс [14]; данные [5] Бастику …4, 17]. Черные точки соответствуют образцам, гидратированным после их термической …бработки жидкой водой в течение 5—7 суток и просушенным затем в течение 24 час. при 300°

Прокаливание всех образцов проводилось на воздухе в автоматически регулируе…ой (±3°) муфельной печи в течение 24 час. Температура печи контролировалась …помощью самопищущего потенциометра. Предварительными опытами было установ…ено, что скорость выделения воды силикагелем при термической обработке по мере …величения времени прокаливания резко падает. Согласно данным, приведенным на …ис. 2, силикагель К-2 при прокаливании от 300 до 400° за 24 часа потерял 85% воды …т выделившейся за 135 час. Полученные образцы хранились в запаянных ампулах. …пределение содержания воды во всех образцах проводилось путем прокаливания …авесок силикагеля в платиновом тигле при 1250° до постоянного веса. В расчет при…нималось среднее из трех определений. Полученные данные представлены в табл. 1 …и на рис. 3.

Результаты и их обсуждение

Степень гидратации поверхности кремнезема определяется содержа…щейся в нем структурной водой. На рис. 3 и в табл. 1 приведены данные по содержанию воды для всех изученных образцов кремнезема. Как видно из этого рисунка, начиная с температуры 300° и до температур порядка 600—700°, кривые зависимости содержания структурной воды от температуры прокаливания, рассчитанные на 1 *г* и на 1 *м*² поверхности, идут симбатно, указывая на то, что потеря структурной воды в этом интервале температур происходит преимущественно за счет дегидратации поверхности. При более высоких температурах кривая *3* (рис. 3, *б*) становится значительно более пологой; выделение воды в этом случае идет в основном за счет уменьшения поверхности в результате спекания силикагеля. При температурах выше 1000° поверхность силикагеля падает до нескольких *м*² и измеряемые эффекты находятся уже на границе чувствительности применяемой методики. Однако, как показывают данные инфракрасной спектроскопии [9], и при этих температурах не происходит еще полной

дегидратации поверхности. При низких температурах, помимо струк ной воды, удаляется и адсорбированная вода. Весьма важно поэт найти возможность различить адсорбированную и структурную во поскольку экспериментально из потери при прокаливании получае общее содержание воды в силикагеле. Результаты измерения теплот с чивания водой силикагелей, прокаленных при разных температурах [а также недавно опубликованные данные по зависимости адсорбции па воды от температуры прокаливания пористых стекол [20] показывают, эти адсорбционные характеристики в интервале температур 200—3 проходят через максимум. Авторы объясняют это тем, что при указан температуре поверхность полностью освобождается от адсорбирован воды, сохраняя при этом максимальную для данного образца гидратац Ранее к таким же выводам на основании изучения инфракрасных спе ров поглощения адсорбированной воды пришел автор работы [9]. Одна возможна и другая интерпретация полученных экспериментальных данн основанная на допущении того, что некоторая часть соседних гидрокси ных групп на поверхности взаимодействует между собой с образован водородных связей. Это должно привести к снижению энергии поверх сти, а также и ее адсорбционных свойств по отношению к молекулам, сорбция которых обязана проявлению водородной связи. Для выяснен этих вопросов необходимы еще дальнейшие исследования. В связи с вы сказанным в настоящей работе мы приняли за стандартную температу обработки образцов силикагеля 300°, соответствующую максимальн адсорбционной активности поверхности. Вблизи этой температуры на кр вых обезвоживания силикагелей (рис. 3) имеется характерный перегиб, к торый наблюдался и в работе [20].

Необходимо отметить, что процессы дегидратации, а также и гидрат ция поверхности силикагеля, протекают чрезвычайно медленно и пол чаемые в каждом отдельном случае состояния, даже при длительной обр ботке образцов (до пяти суток), не являются равновесными. Данные, п лученные в этой работе, показывают, что содержание структурной вод отнесенное к единице поверхности, неодинаково для различных силикагеле так как при совершенно идентичных условиях подготовки образцов с разли ной величиной удельной поверхности мы не получили поверхности одинак вой степени гидратации. Как видно из рис. 3 и табл. 1, силикагелю с больш величиной удельной поверхности соответствует меньшая гидратация ед ницы поверхности, и наоборот. Даже обработка силикагеля в автокла при благоприятных условиях для гидратации не дала, как это видно и табл. 1 (силикагель К-3), поверхности, гидратированной более, че у образца примерно с такой же поверхностью, обработанного при стандар ных условиях. В противоположность этим данным, в работе [21] на осно сопоставления числа гидроксилов с величиной удельной поверхности с ликагелей, высушенных в вакууме при низких температурах, до 20 (это сопоставление в работе не приведено), сделан вывод, что их повер ности при этих условиях гидратированы одинаково. Как видно из рис. по крайней мере, в случае изученных нами образцов, гидратация поверх ности как при стандартной температуре прокаливания (300°), так и п более низких температурах (150—200°) различна для образцов с различно величиной удельной поверхности. Сопоставление наших данных с резуль татами других авторов [14, 17], приведенные на рис. 3, показывают, чт найденная нами связь между степенью гидратации образца и величино его удельной поверхности не является случайной. Например, измерения произведенные в [17] на силикагеле, имеющем удельную поверхност 697 *м²/г*, практически полностью совпадают с нашими данными для сили кагеля К-2 (695 *м²/г*). Качественно ту же зависимость показывают данные работы [14]. Все эти результаты противоречат измерениям проведенным в работе [22], согласно которым степень покрытия поверх ности гидроксильными группами при прокаливании остается постоянной

ичина этого, по-видимому, лежит в ошибках, сделанных в этой работе и определении величин удельной поверхности образцов из изотерм адсорбции паров метилового спирта *. С целью исследования гидратации термически дегидратированной поверхности мы выдерживали образцы, проленные при различных температурах, в воде в течение пяти суток и лее.

Как видно из рис. 3, количество структурной воды на поверхности и этом резко возрастает, оставаясь во всех случаях ниже количества руктурной воды на исходном образце, прокаленном при 300°, т. е. процсс дегидратации и вторичной гидратации является в условиях наших ытов необратимым.

Исходя из соотношения числа атомов Si в объеме и на поверхности отльной частицы силикагеля, можно оценить площадку, приходящуюся OH-группу при условии, что каждый атом Si на поверхности удерживает ин гидроксил. Такая оценка, приведенная в [4], дает величину площадки, иходящейся на одну гидроксильную группу, $\omega_{OH} = 12,5$ A², что соответвует количеству структурной воды 6,6 μ *М/м*². В связи с этим необходимо аметить, что понятие о полностью гидратированной поверхности кремнема содержит некоторую условность, связанную с кристаллохимическии особенностями строения его поверхности. Действительно, под полной идратацией поверхности можно понимать такое положение, при котором а каждый атом кремния на поверхности приходится одна или две гидросильные группы. В случае кристаллических модификаций кремнезема: -тридимита и β-кристобалита, структуры которых приводятся Эйлером 4], реализуются как первое, так и второе положения. Однако эти предельные возможности всегда ограничены таким расположением некоорой части тетраэдров SiO_4, при котором все валентности атомов кислорода направлены в объем, т. е. насыщены за счет соседних тетраэдров. В лучае силикагелей различие в строении поверхности может возникнуть ри их приготовлении и зависеть от ряда факторов, определяющих «биорафию» образца. Известно, например, что реакция среды, время созреания, температура и т. д. в процессе получения силикагелей приводят к бразованию образцов с резко различными адсорбционными свойствами , в частности, с различной величиной удельной поверхности. Таким бразом, степень гидратации поверхности кремнезема не есть величина постоянная, она зависит от кристаллохимических особенностей строения поверхности различных форм кремнезема и определяется числом валентностей поверхностных атомов, не связанных полностью с объемной структурой кремнезема. Гидратация поверхности всех изученных образцов кремнезема, обработанных в одинаковых условиях, различна. Как следует из данных, приведенных в табл. 1, для исследованных силикагелей она не превышает 4,78 μ *М/м*². Содержание структурной воды на поверхности кварца оказывается значительно большим и составляет 15,7 μ*М/м*². Это объясняется, по-видимому, тем, что в соответствии со структурой α-кварца атомы кремния на поверхности связаны преимущественно не с одной, а с двумя гидроксильными группами.

Выводы

1. Степень гидратации единицы поверхности кремнезема различна для всех исследованных образцов даже при совершенно одинаковых условиях их подготовки.

2. При прочих равных условиях степень гидратации зависит от кристаллохимических особенностей строения поверхности.

---

* Согласно этим измерениям, удельная поверхность одного из силикагелей возрастает при повышении температуры прокаливания от 700 до 800°.

3. Вторичная гидратация исследованных нами образцов не привод к полному восстановлению поверхности.

Авторы выражают благодарность Б. В. Ильину за интерес к этой р боте и ее поддержку.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 5. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Долгов, Химия кремнийорганических соединений, НТИ, 1933.
2. E. K. Rideal, Trans. Farad. Soc., 32, 4, 1936.
3. А. В. Киселев, Коллоидный журнал, 2, 17, 1936.
4. R. K. Iler, The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, Cornell. Univ., 1955.
5. E. A. Hauser, J. Phys. & Coll. Chem., 52, 1165, 1948.
6. P. C. Carman, Trans. Farad. Soc., 36, 964, 1940.
7. W. Weyl, Research, 5, 230, 1950.
8. А. Н. Теренин и Н. Г. Ярославский, ДАН СССР, 66, 885, 1949.
9. Н. Г. Ярославский, Ж. физ. химии, 24, 68, 1950.
10. Л. Н. Курбатов и Г. Г. Неуймин, ДАН СССР, 68, 341, 1949.
11. H. Kautsky, R. Michel, Zs. Naturforsch., 7b, 414, 1952.
12. W. Stöber, Koll. Zs., 145, 17, 1956.
13. G. A. Mills a. S. Hindin, J. Am. Chem. Soc., 72, 5549, 1950.
14. I. Shapiro, H. G. Weiss, J. Phys. Chem., 57, 219, 1953.
15. К. Г. Красильников, В. Ф. Киселев, Н. В. Капитонова Е. А. Сысоев, Ж. физ. химии, 31, 1448, 1957.
16. А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 23, 452, 1949.
17. I. Bastick, Bull. Soc. Chim. France, 437 1953.
18. R. A. Van Norstrand, W. E. Kreger, H. E. Ries, J. Phys. & Col Chem., 55, 621, 1951.
19. М. М. Егоров, К. Г. Красильников и Е. А. Сысоев, ДАН СССР 108, 103, 1956.
20. С. П. Жданов, Поверхностные химические соединения и их роль в явления адсорбции, Изд-во МГУ, стр. 129, 1957.
21. А. В. Киселев, Поверхностные химические соединения и их роль в явления адсорбции, Изд-во МГУ, стр. 90, 1957.
22. В. А. Дзисько, А. А. Вишневская и В. Е. Чесалова, Ж. фи: химии, 24, 1416, 1950.
23. А. К. Бонецкая, Е. А. Леонтьев и Е. А. Харламов, Ж. прикл химии, 30, 1237, 1957.

THE INFLUENCE OF THE NATURE OF SILICA GEL AND QUARTZ SURFACES ON THE ADSORPTION PROPERTIES

I. A STUDY OF THE HYDRATION OF THE SILICA SURFACE

M. M. Egorov, K. G. Krasilnikov, V. F. Kiselev

Summary

The degree of hydration per unit silica surface was found to differ for all specimens investigated even when the conditions of their treatment were the same. All other conditions being equal, the hydration depends upon the crystallochemical specificity of the surface structure. The rehydration of the surface of the specimens did not lead to complete restoration of their surface.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 10

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ТЕРМОСТАТ С АВТОНОМНЫМ ПИТАНИЕМ

В. С. Лапик, П. М. Калачев, Ю. А, Силкин и К. В. Чмутов

В практике физико-химических исследований нередко возникает потребность в мостате на средние температуры с автономным питанием. Такой термостат необ- дим, в частности, при проведении длительного термостатирования (в течение не- льких суток или недель). Использование для этой цели обычных термостатов с пи- нием от сети требует по условиям техники безопасности наблюдения за ними, т. е. углосуточных дежурств. Между тем в условиях любой физико-химической лабора- рии может быть легко изготовлен термостат с автономным питанием от аккумуля- рной батареи, позволяющий осуществлять термостатирование в течение длитель- о времени без наблюдения. Основное внимание при изготовлении такого термоста- нужно уделить уменьшению потерь тепла. Ниже приводится описание такого тер- стата.

Термостатируемый объект (например, сосуд с жидкостью) помещается в сосуд юара, заполненный термостатирующей жидкостью. В качестве такой жидкости пользовался глицерин, допускающий работу при температурах до 300° С. Нагре- тель мощностью 6 W помещен непосредственно в термостатирующую жидкость и ссчитан на работу от шестивольтовой аккумуляторной батареи. Низкое напряже- е питания обеспечивает безопасность работы. Нагреватель может быть открытого па, т. е. простою спиралью из нихрома. В качестве регулирующего органа исполь- ется обычная релейная схема, подобная описанным в литературе [1], но с питанием аккумуляторной батареи. Перемешивание осуществляется путем барботажа здуха (из баллона со сжатым воздухом).

Описанный термостат потреблял в среднем 2,5—3 W при температуре термоста- рования 75° С и объеме термостатируемой жидкости 100 *мл* (объем термостатирующей идкости 1 *л*). Точность поддержания температуры $\pm$ 0,25°. Эта точность может быть гко повышена до $\pm$ 0,1° за счет улучшения перемешивания и применения нагре- теля с развернутой поверхностью.

Поступила
27. II. 1958

ЛИТЕРАТУРА

К. В. Чмутов, Техника физико-химического исследования.

A LABORATORY THERMOSTAT WITH INDEPENDENT CURRENT SUPPLY

V. S. Lapik, P. M. Kalachev, Yu. A. Silkin, K. V. Chmutov

Summary

A simple thermostat with autonomous current supply has been described, permitting nstant temperature maintainance for prolonged periods (several days or weeks) with- it attention. The current supply is 2.5—3 wt. at a thermostatted temperature of +75°C, e volume of the constant temperature liquid being 100 *ml*. The current is supplied y a 6 volt battery.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВЫСОТЫ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ВОЛН ПРИ ОТСУТСТВИИ ПЛОЩАДКИ ПРЕДЕЛЬНОГО ТОКА

С. Г. Майрановский

В полярографической практике часто встречаются случаи, когда верхняя ча волны сильно искажена наступлением следующего (по ходу изменения потенциа электрохимического процесса, так что непосредственное измерение высоты волны представляется возможным. Это имеет, например, место при наступлении последу щей волны на многоступенчатых полярограммах, а также в случае необратимых талитических волн водорода, когда площадка предельного тока нередко маскируе начавшимся спадом тока [1].

В настоящей работе приведены два способа нахождения высот волн в случае сутствия у них площадки предельного тока.

Рассмотрим полярографическую волну, описываемую выражением

$$E = E_{1/2} - b \lg \frac{i}{i_{\text{пр}} - i},$$

где E — потенциал электрода, i — сила тока при этом потенциале, $i_{\text{пр}}$— предельн ток, $E_{1/2}$ и b — постоянные.

Можно показать, что этому уравнению подчиняется большинство полярограф ческих волн. Для случая обратимых процессов это уравнение не вызывает сомнени при этом для катодных обратимых волн $b = 2{,}3\ RT/nF$, для анодных — знак пер b меняется на обратный. Для необратимых процессов дело обстоит несколько сло нее. В случае электродов с постоянной величиной поверхности, т. е. не для капел ного ртутного электрода, уравнение (1) справедливо и для необратимых процесс с $b = 2{,}3\ RT/n\alpha F$, где α — коэффициент переноса.

Однако, как это отметил А. Н. Фрумкин[2], на растущей поверхности капельно электрода при сохранении ее потенциала постоянным концентрация необратимо ра ряжающегося деполяризатора у поверхности электрода в течение периода жизни ка ли не остается постоянной. Это приводит к тому, что необратимая волна, снятая капельном электроде (с поправкой на ток заряжения), несколько отличается по фор и величине потенциала полуволны $E_{1/2}$ от кривой, снятой на неподвижном электрод На основе теоретических расчетов, проведенных с учетом изменения поверхностн концентрации деполяризатора в течение жизни капли, Н. Мейман вывел строгое ура нение необратимой волны на капельном электроде [3]. Это уравнение, согласв измерениям В. С. Багоцкого [4], проведенным для типичной необратим полярографической волны — разряда ионов водорода, — прекрасно согласуетс с опытными данными. Пересчет показывает, что зависимость для необратим волны, полученная Н. Мейманом [3], может быть с достаточной точностью предста лена уравнением типа (1), в котором, правда, величина $E_{1/2}$ немного отличается величины, полученной с неподвижным ртутным электродом, а значение $b = 2{,}3\ RT/n\alpha' F$, вместо истинного коэффициента α, содержит несколько отличную от него вели чину α'. Согласно В. С. Багоцкому [4], для разряда ионов водорода величина E при переходе к капельному электроду становится положительнее на $\sim$12 mV и, ка показал сделанный нами расчет, $\alpha'/\alpha \approx 1{,}03$.

На рис. 1 приведена зависимость $\lg \frac{i}{i_{\text{пр}} - i} - \lg \mu_0$, построенная по та личным данным Н. Меймана [3] для i и μ_0, причем величина $\lg\mu_0$ пропорциональн потенциалу электрода.

Уравнение Н. Меймана получено для общего случая необратимых процесс скорость которых ограничена реакцией первого порядка, протекающей на повер ности электрода, поэтому все сказанное выше справедливо для любых необратимы волн. Действительно, как показывает опыт, подавляющее большинство необратимы волн восстановления органических соединений в забуференных растворах описываетс уравнением типа (1).

Уравнение (1) в координатах $E - \lg \frac{i}{i_{пр} - i}$ выражается прямой *1* рис. 2 ᐧбратной величиной наклона, равной b. Построим на том же рис. 2 кривую *2*, опиᐧвающую волну в координатах E—$\lg i$. Касательная к этой кривой на участке низᐧких токов (прямая *3*) параллельна прямой *1* и ᐧтоит от нее по оси $\lg i$ на величину $\lg i_{пр}$. С ᐧличением тока кривая *2* отходит от *3*, загиᐧется в сторону прямой *1* и, наконец, при неᐧкотором значении $\lg i^*$ пересекает последнюю. ᐧтрудно показать, что

$$i_{пр} - i^* = 1.$$

Проведем на том же рисунке прямые *4* и *5*, ᐧраллелльные *3* и отстоящие от нее вниз по ᐧи $\lg i$ на расстояниях $\lg i_{пр} k$ (где k — некотоᐧе положительные величины), т. е. построим ᐧямые, выражаемые уравнением:

$$E = \text{const} - b \lg \frac{i}{k(i_{пр} - i)}. \qquad (2)$$

Эти прямые пересекают логарифмическую ᐧивую волны *2* в точках, имеющих ординату ᐧi^*, причем, как нетрудно показать, ᐧ$i_{пр} - i^*) = 1$, или

$$i_{пр} = i^* + 1/k. \qquad (3)$$

Рис. 1. Зависимость $\lg i/(i_{пр} - i)$ от $\lg \mu_0 (\approx E)$ для необратимых волн по данным Н. Меймана [3]

Предположим теперь, что при построении прямых *4* и *5* для нахождения отрезков ᐧ$i_{пр} k$, откладываемых по оси ординат, взято не истинное значение $i_{пр}$, а некоторая, ᐧизкая к нему, ошибочная величина. Полученные при этом прямые *4'* и *5'* (рис. 2,

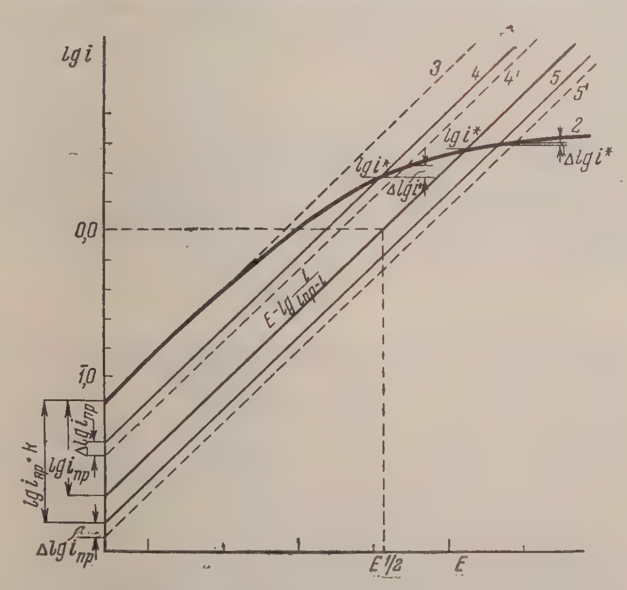


Рис. 2. Схема, поясняющая способ нахождения предельного тока

ᐧпроведены пунктиром) отстоят по оси $\lg i$ от прямых *4* и *5* на величину $\Delta \lg i_{пр}$ ($\Delta \lg i_{пр}$ — логарифм отношения ошибочного значения $i_{пр}$ к истинному), а ординаты их точек пересечения с кривой *2* отличаются от соответствующих точек на прямых *4* и *5* на $\Delta \lg i^*$. Если обозначить абсциссу точки пересечения кривых *4* и *5* с кривой *2* через E^*, то можно показать, что при таких k, когда $|E^*| > |E_{1/2}|$, где $E_{1/2}$ — потенциал по-

луволны, $\Delta \lg i_{пр} > \Delta \lg i^*$, причем с ростом k (т. е. со сдвигом E^* на рис. 2 вп
$\Delta \lg i^*$ уменьшается, стремясь к нулю.

Это свойство логарифмических кривых полярографических волн и положе основу способа нахождения предельных токов методом последовательных прибл ний. Сущность его заключается в следующем.

1. Исходя из экспериментальных полярографических данных, строится кр $E - \lg i$.

2. Проводится касательная к участку низких значений токов полученной кри Построение касательной значительно облегчается, если известен угловой коэ циент b.

3. Из общего вида полярографической волны или по другим данным прибл тельно оценивается величина предельного тока $i^0_{пр}$, которая принимается для ра та в качестве нулевого приближения.

4. Выбирается величина k. Выбор ее определяется степенью искажения пол графической волны последующим электрохимическим процессом; чем больше кажена волна, тем меньше должен быть коэффициент k. Следует, однако, помн что с понижением k падает точность определения $i_{пр}$. Опыт показывает, что удо брать такие k, чтобы $i^0_{пр}\, k = 2 \div 5$ μA. Для мало искаженных волн k может быть то бо́льшим.

5. Проводится прямая, параллельная касательной и отстоящая от последней по оси $\lg i$ на величину $\lg i^0_{пр}\, k$.

6. Находится ордината точки пересечения этой прямой с логарифмической кри волны — $\lg i^*$, определяется i^*, и по (3) находится первое приближение предель тока $i'_{пр}$.

7. Полученное приближение $i'_{пр}$ используется вместо $i^0_{пр}$ для нахождения на же графике по пункту 5 более точного второго приближения $i''_{пр}$ и т. д. Практ показывает, что при разумном выборе $i^0_{пр}$ достаточно одного такого цикла опреде ний. В случае сильно искаженной волны (искажение начинается вблизи $E_{1/2}$), ко невозможна сколько-нибудь точная оценка ее высоты (т. е. правильный выбор $i^0_{пр}$) также приходится пользоваться низкими k, число последовательных определений возрастает.

8. Окончательное определение $i_{пр}$ полезно в целях проверки проводить при неско ких значениях k.

9. Если волна данного вещества в данных условиях исследуется впервые, то обходимо построить прямую по уравнению (1) с использованием найденного значе $i_{пр}$, чтобы убедиться в том, что изучаемая волна подчиняется выражению (1).

Описанный способ может быть применен и к нахождению $i_{пр}$ волн, описываем уравнениями, отличными от уравнения (1). Так, например, если обратимая ката тическая волна водорода в буферном растворе, выражаемая уравнением (5)

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{i^{2/3}}{i_{пр} - i},$$

искажена в верхней части наступлением следующего процесса, то для нахож ния ее $i_{пр}$ следует построить по опытным данным график $E - {}^2/_3 \lg i$, провести пр мую, параллельную касательной к ней (на расстоянии $\lg i^0_{пр}\, k$ от нее), найти точ пересечения, отвечающую ${}^2/_3 \lg i^*$, вычислить i^* и, наконец, определить $i_{пр} = i^* + 1/$

Из логарифмических графиков легко может быть найдено значение потенциал полуволны, представляющего собой абсциссу точки пересечения прямой, выражаем (1) [или, что то же самое, уравнением (2) при $k = 1$] с прямой $\lg i = 0$.

На рис. 3 в качестве примера искаженной волны, к которой может быть примен метод, приведена полярограмма раствора $2{,}7 \cdot 10^{-4}$ M n-нитротолуола (1-я ступень) $9 \cdot 10^{-4}$ M Tl^+ в буферном растворе с pH = 4,3 (содержащем 2 % метанола), а так ее график $E - \lg i$. На рис. 4 приведены аналогичные кривые для необратимой катал тической волны водорода, вызываемой хинином [1]. Пунктиром на этих рисунках п казаны верхние части волн, которые наблюдались бы в случае отсутствия искажени

Следует указать, что приведенный способ дает хорошие результаты лишь дл волн, искажения у которых начинаются выше точки полуволны.

Второй способ нахождения высоты волны требует знания уравнения волны, вел чины b, а также весьма точных значений тока и потенциала в нескольких точках волн Напишем выражение для двух точек волны (с i_1 при E_1, и i_2 при E_2):

$$E_1 = E_{1/2} - b \lg \frac{i_1}{i_{пр} - i_1} \quad \text{и} \quad E_2 = E_{1/2} - b \lg \frac{i_2}{i_{пр} - i_2}. \qquad (4$$

Вычитая из одного выражения другое и производя несложные преобразования, получим

$$i_{\text{пр}} = \frac{i_1 i_2 (\beta - 1)}{\beta\, i_1 - i_2}, \tag{5}$$

где $\beta = 10^{(E_1 - E_2)/b}$ или $\lg \beta = (E_1 - E_2)/b$. Для катодных волн при $i_2 > i_1$, $E_1 - E_2 > 0$.

Определение $i_{\text{пр}}$ по (5) необходимо повторить для нескольких пар значений i и E (в неискаженной части волны) и затем брать среднюю величину $i_{\text{пр}}$.

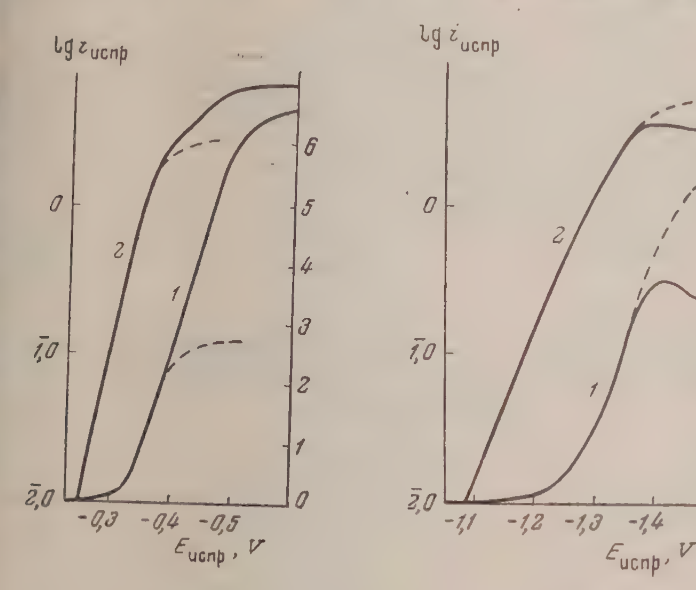


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Полярограммы растворов: *1* — *n*-нитротолуола и Tl^{+} при pH = 4,3 и *2* — ее логарифмический график

Рис. 4. *1* — каталитическая волна водорода, вызываемая хинином при pH = 3,0 и *2* — ее логарифмический график. Концентрация хинина $7{,}8 \cdot 10^{-6}$ *M*

Потенциал полуволны можно вычислить по уравнению

$$E_{1/2} = E_1 + b \lg \frac{i_1}{i_{\text{пр}} - i_1}, \tag{6}$$

которое легко получается из (4) при $E_2 = E_{1/2}$ и

$$i_2/(i_{\text{пр}} - i_2) = 1.$$

Несмотря на кажущуюся простоту второго способа, нахождение $i_{\text{пр}}$ по нему требует весьма тщательного определения i (со всеми поправками) и особенно E, которые следует измерять потенциометрически при помощи электрода Лугина.

Нетрудно вывести также выражения для определения $i_{\text{пр}}$ в случае волн, описываемых уравнениями более сложными, чем (1).

Описанные способы впервые позволили определить истинную высоту необратимых каталитических волн водорода [1, 6].

Необходимо отметить, что уравнение (1) было использовано для нахождения предельного тока и потенциала полуволны обратимых волн по методу наименьших квадратов [7]. Было показано, что метод этот дает очень точные результаты, однако требуемые для этого расчеты довольно трудоемки.

Автор благодарен акад. А. Н. Фрумкину за ценные указания.

Выводы

1. Показано, что необратимые полярографические волны на капельном электро могут быть выражены уравнением типа (1).

2. Предложен графо-аналитический способ нахождения величины предельн токов полярографических волн, не имеющих площадки предельного тока.

3. Указано, что если известно уравнение волны и имеются достаточно точн значения токов и потенциалов в нескольких точках волны, то ее высота может бы найдена решением системы уравнений типа (1).

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

Поступила
27. II. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Майрановский, Докл. АН СССР, **120**, 1294, 1958.
2. А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, **18**, 38, 1943.
3. Н. Мейман, Ж. физ. химии, **22**, 1454, 1948.
4. В. С. Багоцкий, Ж. физ. химии, **22**, 1466, 1948.
5. С. Г. Майрановский, Докл. АН СССР, **114**, 1271, 1957.
6. С. Г. Майрановский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 4, 622, 1953.
7. V. B. Vouk, P. K. Karmalkar, O. A. Weber, Archiv za kemiju, **27**, 9, 195

DETERMINATION OF THE HEIGHT OF THE POLAROGRAPHIC WAVE IN THE ABSENCE OF A LIMITING CURRENT PLATEAU

S. G. Mairanovsky

Summary

It has been shown that irreversible polarographic waves on the dropping electrod may be expressed by equations of the type:

$$E = E_{1/2} - b\lg \frac{i}{i_{\text{пр}} - i}$$

A graphoanalytic method has been proposed for obtaining the values of the limiting po larographic wave currents in the absence of a limiting current plateau. It was pointe out that if the wave equation is known and there are sufficiently exact current and po tential values for a number of points on the wave, its solution may be obtained by solvin the system of equations of the type (1).

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ РЕЛЕ

В. Т. Авгуль

Конструирование реле на основе стрелочных показывающих приборов описано [1, 2]. Однако осуществление этих конструкций связано с установкой контактов на шкалах и стрелках, т. е. фактически с поломкой прибора. Если речь идет о дешевых приборах, это не имеет особого значения, но и чувствительность подобных реле будет невысока. В случае дорогих приборов это нежелательно, поэтому нами предложен другой вариант высокочувствительного реле.

Очень чувствительное реле с током срабатывания 0,25 μA и меньше можно собрать при помощи стандартных деталей на базе распространенного микроамперметра М91 со световой стрелкой. Здесь возможны два варианта: первый требует снятия крышки прибора и установления на шкале при помощи пластилина небольшого зеркальца 1×1 *см*. Луч света, отраженный от зеркальца, заставляет срабатывать фотореле, помещенное снаружи прибора, на его крышке. Предлагается следующая простая схема фотореле (рисунок). Темновой ток через реле и фотосопротивление равен 10—20 μA. Ток от светового импульса при отражении зайчика от зеркальца составляет 3—4mA. От такого тока срабатывают использованные в схеме реле типа РП-4 или РП-5. Эти поляризованные реле необходимо перерегулировать на простые; можно применять и другие типы соответственной чувствительности. Выпрямитель, фотосопротивление и реле монтируются на пластине, соответствующей по размерам стеклу гальванометра. Для монтажа фотосопротивления ФСК-1 в пластине просверливается отверстие против зеркальца. Смонтированное устройство закрывается кожухом и без креплений ставится на стекло гальванометра.

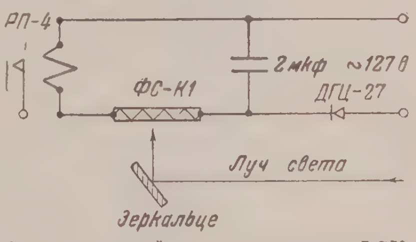


Схема реле на фотосопротивлении ФСК-1

Второй вариант не требует снятия крышки прибора и применения зеркальца. Фотосопротивление в этом случае освещается рассеянным светом, отраженным от белой шкалы гальванометра. Реле для данного варианта должно быть более чувствительным и срабатывать от токов до 2 mA, так как световой сигнал будет более слабым.

Если реле используется в цепи терморегуляторов, для предотвращения «проскакивания» зайчика в схеме может быть применено устройство с поляризованным реле [3].

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
4. V. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Чмутов, Техника физико-химического исследования, изд. 3, 1954, Госхимиздат, М.—Л.
2. Г. И. Косоуров, Приборы и техн. экспер., 1, № 3, 90, 1956.
3. Н. Г. Алексеев и В. А. Прохоров, Ж. физ. химии, 30, 1144, 1956.

HIGH-SENSITIVITY RELAY

V. T. Avgul

Summary

A high-sensitivity relay constructed from standard parts on the basis of the microammeter M91 and actuated by a current of 0.25 microamperes or less has been proposed. The impulse on the photorelay is given by the light pointer of the microammeter.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 3

ДИСКУССИЯ

ОТВЕТ Ю. С. ЗУЕВУ и С. И. ПРАВЕДНИКОВОЙ НА ИХ ЗАМЕЧАНИ К СТАТЬЕ Н. Н. ЗНАМЕНСКОГО «К ВОПРОСУ О КИНЕТИКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОЗОНА С РЕЗИНОЙ»

Н. Н. Знаменский

Вызывает недоумение утверждение авторов [1] о том, что в статье [2] Н. Н. Зн менский в качестве основного положения принимал, что «... скорость химическо реакции озона с резиной.... можно определить по скорости ее удлинения в начальны период реакции...».

Как можно принимать выдвигаемую в статье [2] с рядом оговорок гипотезу з основное положение всей работы? В самом деле, у Н. Н. Знаменского [2] на стр. 109 написано: «Если допустить, что скорость удлинения образца резины под действие озона пропорциональна скорости химической реакции озона с углеводородом каучу ка, то можно было бы сделать однозначный вывод о характере данного процесс Однако, учитывая ряд совместно действующих здесь факторов (соотношение l и s обра ца в каждый момент времени, изменение истинного напряжения по мере деструкци образца, что влияет на скорость химического процесса), нельзя исключать некоторую незначительную для данных пределов удлинения погрешность при оценке скорости р акции озона с углеводородом каучука. В силу этого гипотеза о пропорциональност скорости удлинения образца скорости химической реакции с озоном нуждается в пр верке другими методами».

Вышеприведенная цитата указывает также на то, что автор [2] полностью учи тывал влияние физических процессов, происходящих в резинах в атмосфере озона

Конечно, не в этом состоит основное положение работы Н. Н. Знаменского Основной результат работы сводится к созданию объективного метода сравнитель ной количественной оценки озоностойкости вулканизатов.

Что касается механизма действия химических ингибиторов озонного растрески вания, то следует отметить, что в свете новейших исследований [3, 4] его уже нельз считать полностью неясным, как утверждают авторы [1], и поэтому, во всяком слу чае, можно считать, что химическая сторона взаимодействия озона с резиной нахо дит полное отражение в суммарном эффекте удлинения и разрушения резины.

Ю. С. Зуев и С. И. Праведникова утверждают далее, что растрескивание имее место по всей длине образца, причем исходят из того факта, что зависимость $\ln \Delta l$ — описывается одной прямой.

Мы считаем, что начальное удлинение предварительно уравновешенной резин под воздействием постоянной нагрузки происходит за счет остаточных релаксацион ных процессов, а также вследствие начинающегося изменения поверхностного сло образца под действием озона и совершенно не обязательно это удлинение на данной стадии сопровождается растрескиванием образца. Это обычно и наблюдается па практике. Кинетическая область удлинения, принятая в данном случае равной 1—1,5%, является величиной условной, зависящей как от свойств (модуль) данного конкретного вулканизата, так и главным образом — от концентрации озона, а также от температуры и в отдельных случаях может составлять достаточно большую величину. Этот вопрос к тому же, как нам кажется, не является принципиальным и не может быть предметом дискуссии.

Напротив, вопрос о влиянии напряжения на скорость взаимодействия озона с резиной, действительно, является принципиальным. Вопреки утверждениям авторов [1], здесь нет единого мнения.

Напомним, например, известную работу Ньютона [5], где автор, исследуя скорость реакции озона с каучуком методом поглощения озона, нашел, что поглощение озона, и з м е р е н н о е п о п р и в е с у о б р а з ц а п о м е р е е г о у д л и н е н и я, имеет прямолинейную зависимость (удлинение от 20 до 250%, привес — от 22 до 78 γ).

Можно также сослаться на работу Тродела [6], который не наблюдал никаких различий в результатах растрескивания при экспозиции в ультрафиолетовом свете резин на основе GRS, растянутых от 10 до 35%. Последнее согласуется также с наблюдениями Поула и Гука [7], сделавших вывод, что так называемого критического удлинения (величина растяжения), влияющего на степень озонного растрескивания, не существует.

Почему, спрашивается, нужно игнорировать приведенные экспериментальные ты и целиком согласиться с данными авторов [1]?

Кстати, приведенный авторами на рис. 2 [1] график не содержит данных по вулизатам СКБ, с которыми работал Н. Н. Знаменский, а наличие минимумов на вых как бы подчеркивается вытянутым масштабом по оси ординат.

Очевидно, чтобы окончательно убедить читателей в порочности данных Н. Н. Знаского [2], авторы [1] изъяли из воспроизведенного из статьи [2] рис. 4 кривую исимости константы скорости удлинения от величины деформации, по-видимому, ому, что там при всем желании нельзя отыскать ни максимума, ни минимума. оме того, они ни слова не сказали относительно помещенной там же таблицы, из орой следует, что никаких максимумов и минимумов в данных автора [2] нет. иведем эту таблицу [2].

Влияние начального растяжения образца серного вулканизата СКБ на кинетику удлинения его в токе озона при концентрации последнего 4×10^{-3} %

Начальное растяжение, %	k, мин$^{-1}$		Время до разрыва образца $\tau_{разр.}$, мин.
	абсолютн.	относит.	
10	0,079	100	57
15	0,085	108	47
20	0,144	182	33
25	0,154	195	32
30	0,190	240	36
40	0,230	291	27
50	0,335	424	23

На приведенной на рис. 3 [1] кривой точки, отвечающие 20, 25 и 30% деформаии, имеют некоторый небольшой разброс; кроме того, положение точек на рис. 3 1], взятом из работы Н. Н. Знаменского, искажено. Ясно, что на основании привеиных экспериментальных данных вывод Н. Н. Знаменского о наличии монотонной ависимоти скорости удлинения образцов резины на основе СКБ сделан вполне прамерно и правильно.

Следует отметить, что авторы [1] вновь признали субъективность метода отсчев времени до появления трещин при оценке озоностойкости резин. Однако их замечаие о том, что «опыты ставились при участии одного наблюдателя», ни в какой мере увеличивают достоинства метода. Поэтому вполне правомерными являются сомнения, высказанные автором [2], в достоверности результатов, полученных Ю. С. Зуеым в его работах, выполненных до 1954 г.

В заключение следует сказать, что за последние годы в Советском Союзе появилось ва количественных объективных метода оценки озоностойкости резин: метод Ю. С. Зуе и С. И. Праведниковой, основанный на определении спада условного напряжения при постоянной деформации образца, помещенного в токе озона, и метод Н. Н. Знаенского, основанный на определении кинетики удлинения образца при постояной нагрузке.

Тот и другой методы аппаратурно оформлены и с одинаковым успехом могут быть спользованы для оценки сравнительной озоностойкости вулканизатов.

В 1956 г. за рубежом появился разработанный Бакли и Робинсоном [8] высокоувствительный прибор для определения озоностойкости резин, позволяющий производить измерение работы, затрачиваемой на образование новых поверхностей при увеличении растяжения образца в токе озона, сопровождаемом падением напряжения этом образце.

Таким образом, метод Бакли и Робинсона объединяет оба принципа, использоанных с одной стороны Н. Н. Знаменским и с другой — Ю. С. Зуевым и С. И. Праедниковой, и поэтому является более совершенным.

Научно-исследовательский институт резиновых и латексных изделий

Поступила 28. I. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Зуев и С. И. Праведникова, Ж. физ. химии, 31, 2586, 1957.
2. Н. Н. Знаменский, Ж. физ. химии, 30, 1092, 1956.
3. I. P. Wilbaut, Ind. Chim. Belge, 20, 1, 1955.
4. I. Stanley, B. Simms, A. Delman, A. Allison, Rubber Age, 79, 967, 1956.
5. R. G. Newton, J. Rubber Res., 14, 3, 4, 1945.
6. M. C. Throdahl, Rubber Chem. and Techn. 21, 220, 1948.
7. E. Powell, W. Gough, Rubber Chem. and Techn. 19, 406, 1946.
8. D. J. Buckley, B. B. Robison, J. Polymer Sci, 91, 145, 1956.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ В ХОРОШИ РАСТВОРИТЕЛЯХ

О. Б. Птицын и Ю. Е. Эйзнер

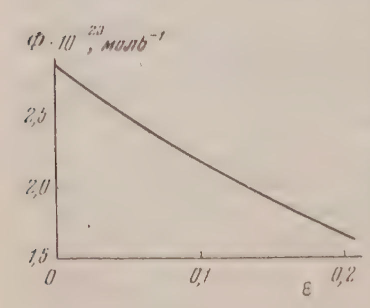
Существующие теории характеристической вязкости растворов полимеров [1, основываются на применениях гауссовой статистики к характеристике свойств пол мерных цепей, т. е., в частности, на предположении о том, что средний квадрат ра стояния между любой парой атомов цепи равен

$$\overline{r_{ij}^2} = |i-j|\, b^2, \quad (1)$$

где i и j — номера атомов, а b — эффективная длина звена. Для достаточно больши молекулярных весов, когда макромолекулу можно считать не проницаемой для ра творителя, эти теории приводят к результату

$$[\eta] = \Phi\,\frac{(\overline{h^2})^{3/2}}{M} = \Phi\cdot 6^{3/2}\,\frac{(\overline{R^2})^{3/2}}{M}, \quad (2)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость, $\overline{h^2}$ — средний квадрат расстояния межд концами цепи, $\overline{R^2}$ — средний квадрат радиуса инерции цепи, M — молекулярны вес, а Φ — константа, которая считается не завис щей ни от M, ни от природы полимера и раствори теля [3]. Переход от плохого растворителя к хо рошему, согласно точке зрения, развиваемой Фло ри [3], приводит, следовательно, к увеличению $[\eta]$ пропорциональному увеличению объема макромол кулы.



Эта точка зрения, однако, нуждается в уточ нении, так как в хороших растворителях полимер ные цепи не подчиняются гауссовой статистике, н применении которой основано уравнение (2) с $\Phi =$ $=$ const. Ввиду наличия так называемых «объемных или «осмотических» эффектов формула (1) в хороши растворителях может быть приближенно заменен формулой

$$\overline{r_{ij}^2} = |i-j|^{1+\varepsilon}\, b^2, \quad (3)$$

где $0 < \varepsilon < 0{,}20$ [4, 5]. В настоящей статье мы получим выражение для $[\eta]$ (в случа макромолекул, не проницаемых для растворителя) с учетом объемных эффектов, при водящих к отклонениям от гауссовой статистики.

Как показано в работе Цимма [2], выражение для $[\eta]$ имеет вид:

$$[\eta] = \frac{N_A\, b^3 f_0}{6M\eta_0}\sum_{k=1}^{N}\frac{1}{\lambda_k}, \quad (4)$$

где N_A — число Авогадро, f_0 — коэффициент трения кинетической единицы цепи, η_0 — вязкость растворителя, N — число кинетических единиц, а λ_k — собственные числа интегро-дифференциального уравнения

$$\alpha''(r) + \frac{Nf_0}{12\pi\eta_0}\int_{-1}^{+1}\overline{\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)}\alpha''(s)\,ds = -\frac{N^2}{4}\lambda\alpha(r) \quad (5)$$

с граничными условиями

$$\alpha'(\pm 1) = 0. \quad (6)$$

При $N \gg 1$ первым членом в левой части уравнения (5) можно пренебречь (что соответствует случаю непроницаемой молекулы). Сопоставление уравнения (4) с аналогичным уравнением теории Кирквуда — Райзмана [1] показывает, что в хороших растворителях уравнение (4) приближенно должно иметь вид:

$$[\eta] \approx \frac{N_A \overline{R^2} f_0}{N M \eta_0} \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{\lambda_k}, \tag{7}$$

а в уравнении (5) $(\overline{1/r_{ij}})$ должно вычисляться с учетом негауссовой статистики.

Считая функцию распределения для r_{ij} в хороших растворителях гауссовой со средним значением $\overline{r_{ij}^2}$, выражаемым уравнением (3) (см. [4]), имеем:

$$\left(\overline{\frac{1}{r_{ij}}}\right) = \sqrt{\frac{6}{\pi}} \frac{1}{|i-j|^{\frac{1+\varepsilon}{2}} b}. \tag{8}$$

Подставляя уравнение (8) в уравнение (5) и переходя к переменным $r = (2i/N) - 1$ и $s = (2j/N) - 1$, получаем (для $N \gg 1$):

$$\int_{-1}^{+1} \frac{\alpha''(s)\, ds}{|r-s|^{\frac{1+\varepsilon}{2}}} = -\lambda' \alpha(r), \tag{9}$$

где

$$\lambda' = \frac{\sqrt{12\pi^3}\, N^{3/2}\, b\, \eta_0}{4 f_0} \left(\frac{N}{2}\right)^{\varepsilon/2}. \tag{10}$$

Подстановка уравнения (10) в уравнение (7) с учетом полученного Птицыным [5] соотношения между $\overline{R^2}$ и $\overline{h^2}$

$$\overline{h^2} \approx 6\overline{R^2}\left(1 + \frac{5\varepsilon}{6}\right), \tag{11}$$

дает

$$[\eta] = \Phi(\varepsilon)\, 6^{3/2} \frac{(\overline{R^2})^{3/2}}{M}, \tag{12}$$

где

$$\Phi(\varepsilon) \approx \frac{\pi^{3/2} N_A}{4\sqrt{3}} \frac{1 + 5\varepsilon/12}{2^{\varepsilon/2}} \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{\lambda'_k}. \tag{13}$$

Собственные значения уравнения (9) при граничных условиях (6) вычислялись методом, аналогичным методу, предложенному в работе [6] для случая $\varepsilon = 0$. В этом методе собственные функции $\alpha_k(r)$ ищутся в виде рядов Фурье, для коэффициентов которых ${}^k a_m$ получаем бесконечную систему уравнений. Собственные значения λ'_k определяются из векового уравнения этой системы:

$$G\, {}^k\vec{a} = \lambda'_k\, {}^k\vec{a}, \tag{14}$$

где ${}^k\vec{a}$ — вектор с составляющими ${}^k a_m$, а элементы матрицы имеют вид:

$$\left.\begin{aligned} G_{lm} &= 2\sqrt{2\pi}\cdot 2^{-\delta}(-1)^{\frac{l-m+2}{2}} \frac{m^2}{l^2 - m^2}\left[(l\pi)^\delta S_\delta(l\pi) - (m\pi)^\delta S_\delta(m\pi)\right], \\ G_{kk} &= \sqrt{2\pi}\cdot 2^{-\delta}(k\pi)^\delta\left[k\pi C_\delta(k\pi) - \delta S_\delta(k\pi)\right], \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

где

$$\left.\begin{aligned} S_\delta(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^x \frac{\sin t\, dt}{t^\delta}, \\ C_\delta(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^x \frac{\cos t\, dt}{t^\delta}, \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

а $\delta = (1+\varepsilon)/2$. При $\varepsilon = 0$ функции S_δ и G_δ переходят в соответствующие интегралы Ф[...]неля, а уравнения (15) — в уравнения (5) работы [6].

Вычисления производились для $\varepsilon = 0$; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,12; 0,16 и 0,2[...] Первые девять собственных значений λ'_k, как в работе [6], вычислялись методом во[...]мущений по формулам второго приближения

$$\lambda'_k = G_{kk} - \sum_{l \neq k} \frac{G_{kl} G_{lk}}{G_{ll} - G_{kk}} \quad (1[...]$$

и сведены в таблицу. Остальные собственные значения λ'_k вычислялись по асимп[...]тической формуле

$$\lambda'_k = 2^{-\delta} \Gamma(1-\delta) \sin\frac{\pi\delta}{2} (k\pi)^{1+\delta} \left[1 - \frac{\delta}{k\pi} \operatorname{ctg} \frac{\pi\delta}{2}\right], \quad (1[...]$$

основанной на асимптотических выражениях для функций S_δ и C_δ.

k	ε							
	0,00	0,02	0,04	0,06	0,08	0,12	0,16	0,20
1	4,035	4,211	4,396	4,589	4,791	5,226	5,705	6,236
2	12,77	13,40	14,05	14,75	15,48	17,05	18,80	20,76
3	24,18	25,46	26,81	28,23	29,73	33,00	36,65	40,76
4	37,84	39,95	42,18	44,54	47,03	52,47	58,59	65,49
5	53,36	56,45	59,72	63,19	66,87	74,92	84,01	94,30
6	70,61	74,83	79,31	84,06	89,11	100,2	112,7	127,0
7	89,34	94,82	100,6	106,8	113,4	127,9	144,3	163,0
8	109,6	116,5	123,8	131,6	139,9	158,1	178,9	202,6
9	131,1	139,5	148,4	157,9	168,0	190,4	215,9	245,0

Полученная указанным путем функция Ф(ε) приведена на рисунке. Из рисунк[...] видно, что с увеличением ε от 0 (идеальный растворитель, т. е. θ — точка Флори [3][...] до 0,20 (хороший растворитель) Ф уменьшается от величины $2{,}84 \cdot 10^{23}$** до $1{,}67 \cdot 10^{23}$[...] Зависимость Ф от качества растворителя была недавно экспериментально исследован[...] Кригбаумом и Карпентером [7], которые получили, что с улучшением растворителя Ф уменьшается приблизительно от 2,6 до $2{,}0 \cdot 10^{23}$. Приведенные в работе [7] литератур[...]ные значения Ф для различных систем полимер — растворитель подтверждают это[...] результат. Как показывает настоящая работа, зависимость Ф от качества растворителя может быть объясненена отклонениями от гауссовой статистики полимерных цепей, т. е. тем обстоятельством, что объемные эффекты сильнее влияют на расстояния между более удаленными сегментами.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила 17. VII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
2. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
3. P. J. Flory. Principles of polymer chemistry, N. Y. 1953, Ch. XIV.
4. О. Б. Птицын, Ж. физ. химии, 31, 1091, 1957.
5. A. Peterlin, J. Chem Phys., 23, 2464, 1955.
6. B. H. Zimm, G. M. Roe, L. F. Epstein, J. Chem. Phys., 24, 279, 1956.
7. W. Krigbaum, D. Carpenter, J. Phys. Chem., 59, 1166, 1955.

* Численные расчеты были выполнены в Ленинградском отделении Математического института АН СССР им. В. А. Стеклова под руководством Н. П. Рынкевич, которой авторы приносят глубокую благодарность.

** При этом [η] выражено в *см³/г*.



ПЕТР АЛЕКСАНДРОВИЧ РЕБИНДЕР

(к 60-летию со дня рождения)

3 октября текущего года исполняется 60 лет выдающемуся советскому ученому адемику Петру Александровичу Ребиндеру. 35 лет его плодотворной научной деятельности обогатили физическую и коллоидную химию новыми направлениями научных исследований и привели к разработке научных основ разнообразных производственных процессов. В результате систематических обширных исследований, проведенных П. А. Ребиндером и его многочисленными сотрудниками, был создан новый раздел физической химии — физико-химическая механика.

Первые работы П. А. Ребиндера, начиная с 1923 г., были посвящены изучению поверхностной активности органических соединений в водных растворах в зависимости от влияния на нее температуры, природы поверхности раздела и времени формирования адсорбционных слоев. В этих работах (с А. Б. Таубманом и К. Ф. Жигачем) были установлены интересные закономерности, создан удобный прибор для измерения поверхностного натяжения и выяснено значение адсорбции из растворов для ряда отраслей технологии. В результате этих работ измерения поверхностного натяжения растворов стали широко применяться для изучения адсорбции на жидких поверхностях раздела и в исследованиях свойств технических жидких сред.

Основываясь на представлении о возможности воздействовать на свойства дисперсных систем путем изменения природы поверхностей раздела при помощи адсорбционных слоев, П. А. Ребиндер в своих работах последовательно изучает ряд новых проблем физико-химии дисперсных систем и поверхностных явлений. Исследуя моющую способность поверхностно-активных веществ (с Н. Н. Петровой), П. А. Ребиндер показывает, что моющее действие, представляющее собой сложный комплекс смачивающего, эмульгирующего, пептизирующего и солюбилизирующего действия, может осуществиться только при оптимальном сочетании поверхностной активности моющего вещества в водном растворе и структурно-механических свойств его коллоидных адсорбционных слоев, стабилизующих частицы загрязнения и гидрофилизующих их поверхность.

Вместе с Н. Н. Серб-Сербиной Петром Александровичем было установлено, что ориентированные адсорбированные слои, химически связываясь с поверхностью твердых тел, способны гидрофобизировать ее и вызывать флокуляцию суспензий и флотацию их частиц. Детально исследуя (с М. Е. Липец, М. М. Римской, И. М. Лубман и А. Б. Таубманом) смачивающее действие жидкостей по отношению к твердым телам разной молекулярной природы, П. А. Ребиндер вводит понятие об избирательном смачивании и его инверсии, о гистерезисе смачивания, устанавливает принцип классификации твердых тел на гидрофильные и гидрофобные и выясняет механизм действия флотационных реагентов типа коллекторов, как поверхностно-активных веществ, способных в результате необратимого хемосорбционного взаимодействия с поверхностью минеральных частиц гидрофобизировать их и подготовить к флотационному акту прилипания к пузырькам воздуха в разных условиях образования трехфазного периметра смачивания.

Эти исследования, вместе с работой А. Н. Фрумкина о механизме образования краевого угла с прорывом смачивающей пленки водной среды, представили собой основу для построения теории пенной флотации.

К этому направлению исследований примыкают работы П. А. Ребиндера (с В.
Маргаритовым, А. П. Писаренко и Л. А. Козаровицким) по адсорбционной акти
ции наполнителей в резиновых смесях и масляных красках, а также по физико-хи
ческому обоснованию процессов печатания в полиграфии. Особое значение в исс
дованиях П. А. Ребиндера получила разработка одной из основных проблем фи
ко-химии коллоидов — проблемы агрегативной устойчивости лиофобных диспе
ных систем. Совместно с Е. К. Венстрем, Н. Н. Серб-Сербиной и А. М. Смирно
П. А. Ребиндер исследовал механизм стабилизации эмульсий и показал,
он сводится к возникновению в системе двух жидкостей эмульсий обоих типов с п
ледующим разрушением одной из них, так что «выживает» эмульсия того типа, ко
рый соответствует природе эмульгатора, обеспечивающего наибольшее время существ
вания капель одной жидкой фазы в другой. Работы П. А. Ребиндера с А. А. Трап
никовым позволили установить связь между механическими свойствами нера
творимых монослоев на поверхности воды и их стабилизующим действием.

П. А. были проведены подробные исследования по стабилизации адсорбционны
слоями поверхностно-активных веществ суспензий и пен, особенно водных суспе
зий глин и суспензий в неводных углеводородных средах, и разработан метод сед
ментометрического анализа дисперсных систем (Н. А. Фигуровский).

Результаты этих работ привели Петра Александровича к выводу, что сильная ст
билизация, обеспечивающая высокую устойчивость дисперсных систем, может бы
осуществлена только при помощи таких защитных поверхностных слоев, которые
ладают резко выраженными механическими свойствами. В этом случае дисперсн
системы приобретают полную устойчивость даже при очень высокой концентрац
дисперсной фазы. Неструктурированные же адсорбционные слои, как и диффузн
двойные слои ионов, могут вызвать лишь слабую стабилизацию лиофобных систе
Особый случай высокой термодинамической устойчивости в отсутствие структурн
механического барьера (как это было показано П. А. Ребиндером с К. А. Поспелов
и З. Н. Маркиной) осуществляется в системах переходного типа лиофильного хара
тера (водные суспензии глин, самопроизвольно образующиеся эмульсии в концентр
рованных растворах мыл), в которых поверхностное натяжение на поверхности разд
ла частица — среда снижено до очень низких значений.

Наибольшее теоретическое и прикладное значение получили работы П. А. Р
биндера, связанные с открытием и детальным изучением явления адсорбционного п
нижения прочности твердых тел (называемого в литературе эффектом Ребиндера
Сущность этого широко изученного у нас и получившего признание за границей эф
фекта облегчения деформаций металлов, ионных кристаллов, стекол и др. вызывается
понижением поверхностной энергии твердого тела в результате адсорбции повер
ностно-активных молекул из внешней среды путем миграции по новым поверхностя
дефектов структуры (микротрещинам) возникающих при деформации.

П. А. Ребиндером (с В. И. Лихтманом, Е. К. Венстрем, Г. И. Логиновым, М. С. А
лановой) было установлено, что адсорбционное воздействие среды обратимо и микр
трещины в области упругих деформаций вновь смыкаются после разгрузки образца
При этом на металлических монокристаллах эти эффекты вызываются не только обы
ными поверхностно-активными веществами, но и, в особенно резкой степени, легкопла
кими поверхностно-активными металлами в виде расплавленных покрытий, снижа
ющими поверхностную энергию твердого металла и качественно изменяющими харак
тер его механических свойств, например, превращая его в процессе деформации и
пластично-текучего в хрупкое тело. Используя явление адсорбционного понижени
прочности, оказалось возможным значительно облегчить при помощи так называе
мых «понизителей твердости» процессы диспергирования и бурения горных пор
(Л. А. Шрейнер, К. Ф. Жигач), улучшить механическую обработку металлов давле
нием и резанием (В. И. Лихтман, С. Я. Вейлер, Г. В. Карпенко, Г. И. Епифанов
Н. А. Плетенева) и разработать общие пути управления механическими свойствами
различных материалов совместным воздействием физико-химических факторов и на
пряженного состояния тел в процессе деформации. С этими работами были тесно связань
исследования П. А. Ребиндера (совместно с Е. К. Венстрем и В. И. Лихтманом) нового
открытого им электрокапиллярного эффекта — влияния на деформацию металло
скачка потенциала при поляризации его поверхности в электролите. Было устано-
влено, что аналогично электрокапиллярной кривой на жидком металле, в соответстви
с работами А. Н. Фрумкина, зависимость предела текучести и твердости металлов от
скачка потенциала выражается такой же кривой, что позволило разработать мето
определения точки нулевого заряда на твердых металлах.

Дальнейшим развитием этого направления исследований П. А. Ребиндера явилась
разработка им системы представлений о пространственных структурах в дисперсных
системах и их роли в создании прочности различных материалов. Эти работы наме-
тили пути научного обоснования важной задачи — получения материалов с заданными
механическими свойствами на основе образования различных дисперсных структур.
П. А. Ребиндером были изучены закономерности и механизм образования основных
типов таких структур — коагуляционных, конденсационных и кристаллизационных —
путем возникновения новой твердой фазы или путем прессования, или спекания из
частиц диспергированного материала. Им была разработана также система количе-
ственных характеристик эластично-вязкостных свойств этих структур, исследована

вместно с Е. Е. Сегаловой, Н. Н. Серб-Сербиной, Л. А. Абдурагимовой, Л. В. Чумакой и др.) кинетика развития их деформаций и выяснены основные реологические йства тиксотропных структур. Работы в этой области применительно к процессам уктурообразования, кристаллизации и гидратационного твердения минеральных кущих (цементы, известь, гипс) выяснили механизм этих процессов и явились фико-химической основой для регулирования свойств строительных материалов с лью придания им высокой прочности и долговечности, и, в частности, для создания вой технологии бетона (Н. В. Михайлов). Новые представления П. А. Ребиндера о уктурообразовании были также широко использованы в грунтоведении, технике бокого бурения нефтяных скважин и технологии металлокерамики (И. М. Горьва, Н. Я. Денисов).

Это направление работ П. А. Ребиндера получило настолько широкое развитие к в теоретическом, так и в прикладном отношении, что в настоящее время имеются основания говорить о возникновении новой пограничной области физико-химичеой науки — физико-химической механики, связывающей физико-химию дисперсных ллоидных) систем, физику твердого тела и механику материалов.

Из всего сказанного в этом кратком обзоре о научной деятельности П. А. Ребинра видно, что его разносторонняя исследовательская работа была органически свяна с практикой в результате того, что в основании ее лежала единая идея об общноси физико-химических основ различных, часто не связанных ранее друг с другом отслей технологии и о возможности единого метода воздействи на дисперсные системы и помощи адсорбционных слоев с целью изменения и улучшения их свойств и уп-вления процессами, протекающими с их участием.

П. А. Ребиндер сочетал свою научную работу с большой педагогической деятельстью и подготовкой квалифицированных кадров — в его школе 18 докторов наук 50 кандидатов наук, прошедших подготовку в коллективе, которым он руководит Институте физической химии Академии наук СССР и на кафедре коллоидной химии осковского государственного университета. П. А. Ребиндер с сотрудниками опублиовал около 300 научных работ и 10 монографий.

Научные заслуги П. А. Ребиндера были высоко оценены Советским правительвом — он является лауреатом Сталинской премии и награжден орденами Ленина, рудового Красного Знамени и Отечественной войны I степени и медалями.

В настоящее время П. А. Ребиндер продолжает столь же плодотворно и неутоимо развивать свои научные работы, которые несомненно и далее будут обогащать оветскую науку и технику.

А. Б. Таубман

СОДЕРЖАНИЕ

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссия

Письма в редакцию

Хроника

CONTENTS

Experimental Methods and Techniques

Discussion

Communications to the Editor

Miscellany

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в Журнал физической химии, должны удовлетворять сле-
щим требованиям:

1. Статьи должны быть изложены в наиболее сжатой форме, совместимой с ясно- изложения, и тщательно отредактированы в рукописи.

2. Статьи, излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, должны ательно иметь направление учреждения.

В конце статьи автором должно быть указано название научного учреждения, отором произведена работа.

3. Статья обязательно должна быть подписана автором, причем инициалы и илия автора должны быть четко повторены на машинке. К статье должны быть ложены адрес автора, место его работы, № телефона для переговоров.

4. Статьи присылаются в редакцию в двух экземплярах, четко переписанные на инке без помарок и вставок, на одной стороне листа, через два интервала, с остав- ием с левой стороны листа поля в 4 *см*. Страницы рукописи должны быть пронумеро- ы по порядку, без литерных наращений (т. е. 7, 8, 9 и т. д., а не 7, 7а, 8, 9, 9а, и т. д.).

5. Формулы и буквенные обозначения величин должны быть вписаны четко и о от руки. Особенное внимание следует обращать на тщательное изображение ексов и показателей степеней. Показатели и другие надстрочные значки отме- тся скобкой ⌣, а подстрочные скобкой ⌢.

Необходимо делать ясное различие между заглавными и строчными буквами, чего заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками (например, $\underline{\underline{O}}$), трочные двумя черточками сверху (например, $\overline{\overline{o}}$), 0 (нуль) оставлять без подчер- вания. Это особенно относится к таким буквам, как *c* и *C*, *k* и *K*, *p* и *P*, *u* и *U*, *s* и *z* и *Z*, *v* и *V*, *w* и Ю. Греческие буквы нужно обводить красным карандашом.

6. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или на кальке, тушью. дписи и обозначения на рисунках должны быть сделаны кранадашом. В тексте язательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте ждого рисунка должны быть поставлены фамилия автора, заглавие статьи, стра- ца, к которой относится рисунок. Подписи к рисункам и фотографиям должны ть собраны на отдельном листе, прилагаемом к рукописи.

7. Следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках тексте статьи.

8. Места, предназначенные к набору петитом, должны быть отмечены вертикаль- й чертой на полях.

9. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце в виде списка и ключать инициалы и фамилию автора в подлиннике, название журнала, том (поди ркнуть снизу), страницу и год, а для книг: инициалы и фамилию автора, точное звание книги, наименование издательства, место и год издания.

В тексте ссылки на литературу обозначаются порядковой цифрой в квадратных обках. Категорически не допускаются ссылки на неопубликованные работы (кроме ссертации). Иностранные фамилии и термины даются в тексте в русской тран- рипции, а в перечне литературы — в оригинальной транскрипции.

10. Не следует употреблять сокращенных слов кроме общепринятых (т. е., п. и т. д.).

Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм — *кг*; грамм — *г*; рамм-молекула — *г-моль*; миллиграммолекула — *мг-моль*; метр — *м*; дециметр — *дм*; нтиметр — *см*; миллиметр — *мм*; литр — *л*; миллилитр — *мл*; квадратный санти- етр — *см*^{2}, кубический сантиметр — *см*^{3}; орто-, мета-, пара-, —*о*-, *м*- и *п*-; нормаль- ый — *N*, децинормальный — 0,1 *N*; молярный — *M*; температура кипения — т. кип., мпература плавления — т. пл.

11. Статью обязательно заканчивать формулировкой выводов. Выводы должны одержать не оглавления разделов работы, а краткое изложение ее итогов; кроме ыводов представлять резюме на английском языке, можно писать по-русски; этом случе перевод будет выполнен редакцией.

12. В случае представления двух или более статей одновременно необходимо казать желательный порядок их помещения.

13. Статьи, не отвечающие перечисленным требованиям, возвращаются авторам ля переделки.

14. В присылаемой корректуре исправляются только типографские ошибки, икакие изменения и добавления не допускаются.

15. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцией зменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию, но ри возвращении статьи автору для серьезной переработки и исправления датой редставления считается дата принятия редакцией к публикации.

16. Редакция высылает автору бесплатно 50 отдельных оттисков статьи.

Несоблюдение перечисленных условий задерживает печатание статьи.

Непринятые рукописи авторам не возвращаются.

66

Т-09954 Подписано к печати 16/X 1958 г. Печ. л. 20,55 +3 вкл. Уч.-изд. л. 23,3
Формат бумаги 70×108^1/$_{16}$. Бум. л. 7^1/$_2$ Зак. 903 Тираж 3575 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 22 руб. 50 коп.